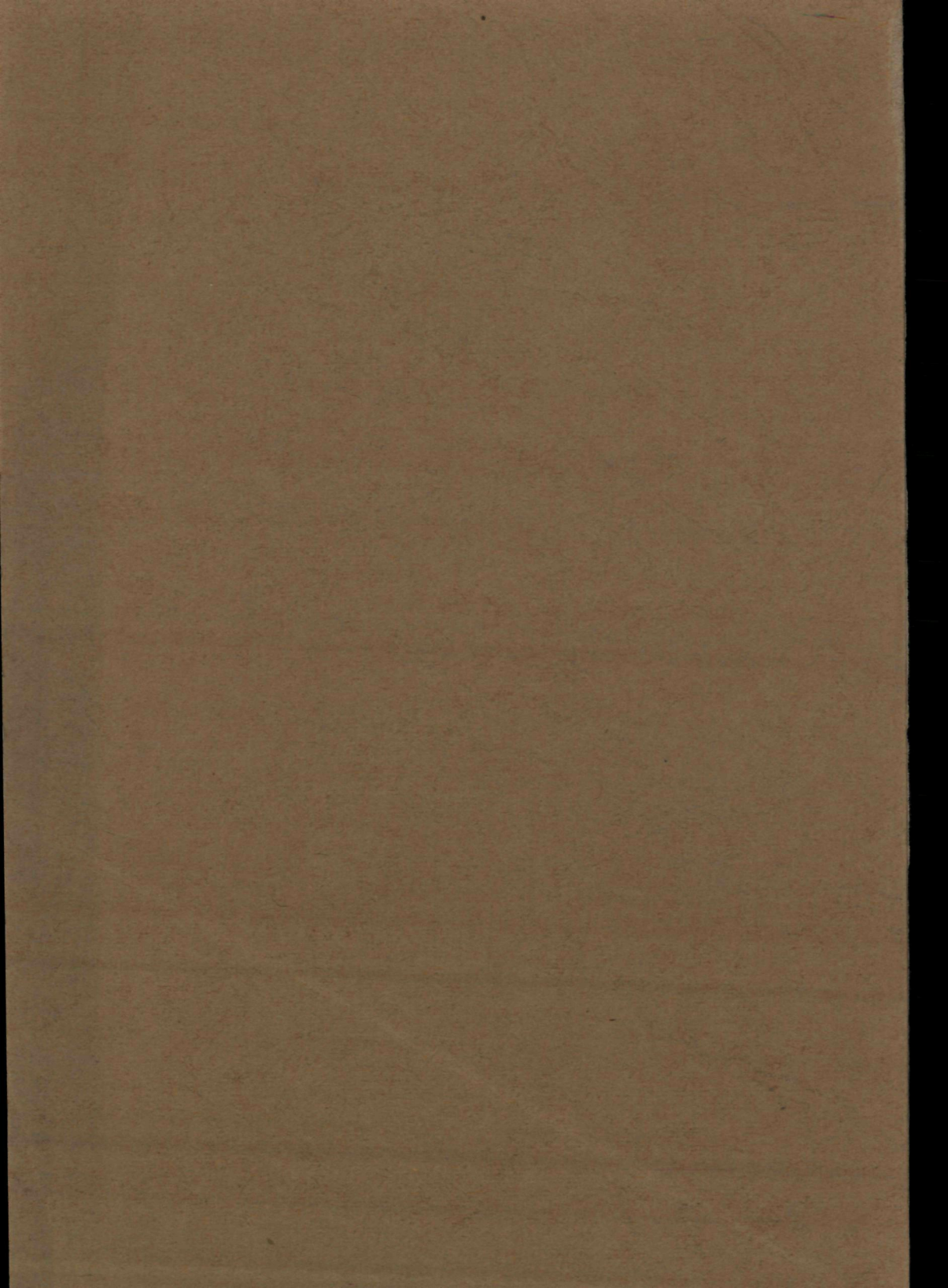


1002
1889

**FOTOCHEMIE VAN
1,4-DIARYLBUTENYNEN
EN ENIGE STERISCH
BELEMMERDE
ARYLAROMATEN**



A. H. A. Tinnemans



**FOTOCHEMIE VAN 1,4-DIARYLBUTENYNEN
EN ENIGE STERISCH BELEMMERDE ARYLAROMATEN**

PROMOTOR:

DR. W.H. LAARHOVEN

**FOTOCHEMIE VAN 1,4-DIARYLBUTENYNEN
EN ENIGE STERISCH BELEMMERDE ARYLAROMATEN**

P R O E F S C H R I F T

**TER VERKRIJGING VAN DE GRAAD VAN DOCTOR
IN DE WISKUNDE EN NATUURWETENSCHAPPEN
AAN DE KATHOLIEKE UNIVERSITEIT TE NIJMEGEN, OP GEZAG VAN
DE RECTOR MAGNIFICUS PROF. MR. F.J.F.M. DUYNSTEE,
VOLGENS BESLUIT VAN HET COLLEGE VAN DECANEN
IN HET OPENBAAR TE VERDEDIGEN
OP VRIJDAG 11 OKTOBER 1974
DES NAMIDDAGS TE 4 UUR**

door

ALOISIUS HENRICUS ANTONIUS TINNEMANS
geboren te Someren

**Druk: Offsetdrukkerij Faculteit der Wiskunde en Natuurwetenschappen
Nijmegen**

*Voor Gertie, Marjon
en Yvonne*

Op deze plaats wil ik de medewerkers van de afdeling Organische Chemie bedanken voor hun kollegialiteit en samenwerking gedurende de totstandkoming van dit proefschrift. Met name mevrouw L. van Herpen- de Cock voor het meten van de nmr spektra, de heer H. Mous voor het opnemen van de massaspektra en de heren W.H.M. van Luyn en R. Zwijnen voor de technische assistentie ben ik zeer erkentelijk.

Graag memoreer ik de medewerking aan het onderzoek van enige, in het proefschrift met name genoemde, kollega's.

Ik dank de heren P.F.G. Boumans en T. Koenders voor hun bijdrage aan dit onderzoek tijdens hun bijvakstage.

Verder gaat mijn dank uit naar de medewerkers van de dienstverlenende afdelingen van de faculteit der Wiskunde en Natuurwetenschappen voor de prettige wijze waarop zij hun medewerking hebben verleend. In het bijzonder geldt dit voor de heren Th.C. Oor en J. Gerritsen die zorg droegen voor de tekeningen in dit proefschrift en voor de lay-out.

Veel dank ben ik ook verschuldigd aan mej. M.L.I.M. Kluitenberg voor het typen van het manuscript.

Dit onderzoek werd gefinancierd door de Stichting Scheikundig Onderzoek in Nederland (S.O.N.) met medewerking van de Nederlandse Organisatie voor Zuiver-Wetenschappelijk Onderzoek (Z.W.O.).

I N H O U D

HOOFDSTUK 1	INLEIDING	1
HOOFDSTUK 2	SYNTHESE EN SPEKTROSKOPISCHE EIGENSCHAPPEN VAN 1,4-DIARYLBUT-1-EN-3-YNEN	5
2.1.	Inleiding	5
2.2.	Synthesen	6
2.3.	Uv spektra	7
2.4.	Ir spektra	16
2.5.	Nmr spektra	16
2.6.	Massaspektra	23
2.7.	Experimenteel gedeelte	26
2.7.1.	Algemene opmerkingen	26
2.7.2.	Propargylaldehyden	27
2.7.3.	Arylmethylbromides en aryltrifeny- fosfoniumbromides	30
2.7.4.	1,4-Diarylbut-1-en-3-ynen	35
HOOFDSTUK 3	FOTOCHEMISCHE REAKTIES DIE OPTREDEN BIJ DE BESTRALING VAN 1,4-DIARYLBUT-1-EN-3-YNEN	38
3.1.	Inleiding	38
3.2.	Resultaten	40
3.2.1.	Fotocyclisering in afwezigheid van jodium	40
3.2.2.	Fotocyclisering in aanwezigheid van jodium	44
3.2.3.	Fotolyse van aromatische joodverbindingen	47
3.2.4.	Dimerisatie	48
3.2.5.	Thermische reacties	50
3.3.	Uv spektra van de fotoproducten van de 1,4-diarylbutenyne	50
3.3.1.	Algemene opmerkingen	50
3.3.2.	Resultaten	53
3.4.	Nmr spektra van enige fotoproducten van 1,4-diarylbutenyne	59
3.5.	Experimenteel gedeelte	65

3.5.1.	Fotocyclisering van 1,4-diarylbutenynen zonder jodium	65
3.5.2.	Fotocyclisering van 1,4-diarylbutenynen in aanwezigheid van jodium	70
3.5.3.	Dimerisatie	75
3.5.4.	Thermolyse	76
HOOFDSTUK 4	BESCHOUWING OVER HET MECHANISME VAN DE FOTO- CYCLISERING VAN 1,4-DIARYLBUT-1-EN-3-YNEN	77
4.1.	Inleiding	77
4.2.	Aard van de aangeslagen toestand	79
4.3.	Mechanisme van de fotocyclisering	82
4.3.1.	Bepaling reaktietype	82
4.3.2.	Mechanisme bij bestraling in hexaan en benzeen	85
4.3.3.	Mechanisme bij bestraling in methanol	88
4.3.4.	Mechanisme bij bestraling in aanwezigheid van jodium	89
4.3.5.	Diarylbutenynen die niet fotocycliseren	90
4.4.	Experimenteel gedeelte	93
HOOFDSTUK 5	KONFORMATIES EN THERMODYNAMISCHE GROOTHEDEN VAN ENIGE STERISCH BELEMMERDE FENYLAROMATEN	94
5.1.	Inleiding	94
5.2.	Resultaten en discussie	97
5.2.1.	Temperatuurafhankelijke nmr spektra	98
5.2.2.	Poging tot racemaatsplitsing en invoering diastereotope groep	103
5.2.3.	Thermodynamische konstanten	104
5.3.	Experimenteel gedeelte	107
HOOFDSTUK 6	FOTODEHYDROCYCLISERING VAN ENIGE ARYL- AROMATEN	110
6.1.	Inleiding	110
6.2.	Resultaten	112

6.2.1.	Fotodehydrocyclisering van 4-fenylfenantreen en 4-(α -naftyl)fenantreen	112
6.2.2.	Fotodehydrocyclisering van verbindingen met twee vicinale arylgroepen	113
6.3.	Konklusie	115
6.4.	Experimenteel gedeelte	116
HOOFDSTUK 7	1,2-FENYLVERHUIZINGEN TIJDENS DE CYCLISERING VAN ENIGE 1-FENYLPENTAHÉLICÉNE	117
7.1.	Inleiding	117
7.2.	Resultaten	119
7.3.	Diskussie	124
7.4.	Experimenteel gedeelte	128
HOOFDSTUK 8	OMLEGGINGEN BIJ DE FOTOCYCLISERING VAN 4,5-DIFENYLTRIFENYLEEN EN 4,5-DIFENYLFENANTREEN	137
8.1.	Inleiding	137
8.2.	Resultaten	137
8.2.1.	Bestraling van 4,5-difenyltrifenyleen	137
8.2.2.	Bestraling van 4,5-difenylfenantreen	141
8.3.	Diskussie	143
8.4.	Experimenteel gedeelte	146
HOOFDSTUK 9	VRIJE-VALENTIE INDICES ALS MAAT VOOR DE RE-AKTIVITEIT IN FOTOCYCLISERINGSREAKTIES BIJ STILBENEN EN VERWANTE VERBINDINGEN	153
APPENDIX		166
REFERENTIES		168
SUMMARY		178
CURRICULUM VITAE		181

INLEIDING

Een fotocyclisering is een reactie waarbij onder invloed van licht een intramoleculaire ringsluiting tot stand komt. Dit type reactie, waartoe ook de fotodehydrocyclisering van 1,2-diarylethylenen, b.v. cis stilbeen, behoort, is een van de uitvoerigst bestudeerde fotochemische reacties. Dit heeft synthetisch onder meer geleid tot een aantal zeer interessante polynucleaire aromatische verbindingen, zoals de helicenen. Gedurende de afgelopen zes jaar zijn verschillende aspecten van de fotocyclisering van stilbeen en verwante verbindingen ook onderzocht in het organisch chemisch laboratorium van de Universiteit van Nijmegen²⁴³.

Analoge ringsluitingsreacties, zoals gevonden zijn bij diarylethylenen, zijn ook waargenomen bij verbindingen, waarin de ethyleengroep van stilbeen deel uitmaakt van een aromatisch systeem, zoals in o-terfenyl²⁴⁴. Eveneens treedt ringsluiting op, wanneer de eindstandige fenylgroep van stilbeen vervangen is door een styrylgroep, zoals in 1,4-difenyl-1,3-butadien²⁴⁴. Met het doel het effect van conjugatie na te gaan op de fotocyclisering is ook de ringsluiting in polyenen en diarylpolyenen uitvoerig bestudeerd^{115,146}. Wanneer één van de dubbele banden van een trieensysteem, dat bij de fotocyclisering betrokken is, wordt vervangen door een drievoudige band, dan blijkt onder bepaalde omstandigheden een analoge reactie op te treden. Zo heeft Kaplan¹¹³ de fotocyclisering van cis-1,3-hexadien-5-yn vermeld tot benzeen in de dampfase, terwijl door Templeton⁹⁸ bij bestraling van een verdunde oplossing van difenylacetyleen in ethanol fenantreen is geïsoleerd. Behalve deze reacties zijn er tot nu toe slechts fotoisomerisaties en fotoaddities gevonden van enynsystemen²⁴⁵.

Omdat a priori verwacht mocht worden dat er een verband bestaat tussen de chemische reactiviteit van een trieen- en een dieneensysteem, is door ons in difenylacetyleen een eindstandige fenylgroep vervangen door een arylvinylgroep, b.v. naftylvinyl. Wij hebben aangetoond dat bij bestraling van een oplossing van

1-(α -naftyl)-4-fenylbut-1-en-3-yn* als cycliseringsprodukt 1-fenylfenantreen wordt gevormd. Om de mogelijkheden en beperkingen van deze nieuwe fotoreactie te onderzoeken zijn een aantal 1-aryl-4-fenylbutenyne gesynthetiseerd. In het algemeen worden bij bestraling van deze verbindingen in goede opbrengsten fotocycliseringsprodukten verkregen, sterisch belemmerde aromaten, die op een andere wijze veelal niet of in veel lagere opbrengst zijn te synthetiseren. Deze fotoprodukten zijn interessant om hun spektroskopische en chirale eigenschappen. Slechts indien een 2-benzo[c]fenantrylgroep op C₁ gesubstitueerd is, wordt niet het verwachte cycliseringsprodukt, 1-fenylpentaheliceen, gevonden. Omdat niet goed is voor te stellen dat dit uitsluitend een gevolg is van sterische effecten, is in een later stadium de fotosynthese van 1-fenylpentaheliceen op een andere manier benaderd.

Wanneer de 1,4-diarylbutenyne bestraald worden in aanwezigheid van jodium, dan worden naast de reeds beschreven cycliseringsprodukten ook fotoprodukten gevormd waarin een jodiumatoom is ingebouwd en wel specifiek op C₃ van het oorspronkelijke butenyne-systeem. Bij bestraling in benzeen als oplosmiddel kunnen de jodiumatomen vervangen worden door fenylgroepen²⁴⁶, waardoor aromaten ontstaan met twee vicinale fenylgroepen, zoals in 3,4-difenylfenantreen.

Zoals door verschillende auteurs²⁴⁴ reeds is aangetoond, kunnen eveneens fotocycliseringsreacties optreden bij dit laatste type verbindingen. Door dit voor een aantal verbindingen na te gaan zijn we in staat geweest deze reactie wat nader te analyseren en de resultaten te toetsen aan de bruikbaarheid van een rekenregel met de vrije-valentie indices in de aangeslagen toestand (ΣF_{rs}^* -waarden). De goede synthesesmogelijkheid van sterisch belemmerde fenylaromaten is tevens een aanleiding geweest om bij een aantal van deze verbindingen na te gaan of met behulp van nmr

* Om de leesbaarheid te vergroten worden in het vervolg deze verbindingen met butenyne in plaats van but-1-en-3-yne aangeduid, behalve als er aanleiding zou zijn tot misverstand. Hetzelfde geldt voor butadiene in plaats van 1,3-butadiene.

spektroskopie gegevens verkregen kunnen worden die duiden op racemisering dan wel op interne rotatie van de fenylgroepen. Om bij dit onderzoek zo min mogelijk hinder te ondervinden van protonkoppelingen zijn een aantal 3,5-dimethylfenylaromaten gesynthetiseerd. Door deze uitbreiding en ook omdat voor het ophelderen van het mechanisme van de fotocyclisering van de diarylbutenynen enige nieuwe derivaten nodig zijn, is het aantal gesynthetiseerde diarylbutenynen wat groter geworden dan nodig is om de toepasbaarheid van de cyclisering te testen.

In hoofdstuk 2 wordt behalve aan de synthese van de onderzochte diarylbutenynen ook enige aandacht geschonken aan de uv, massa, ir en nmr spektra van deze verbindingen, omdat er van deze verbindingen slechts één eerder is beschreven. Bovendien wordt nagegaan of er bij deze klasse van verbindingen zekere voorkeurskonformaties bestaan, zoals bij de diarylethylenen.

In hoofdstuk 3 worden de bestralingsexperimenten beschreven van de diarylbutenynen, zowel in aanwezigheid als afwezigheid van jodium. Hierin worden alle fotoprodukten gekarakteriseerd m.b.v. spektrale gegevens. Uit de uv en nmr spektra worden bovendien enige konklusies getrokken over de konformaties van de verkregen produkten.

Het mechanisme van de fotocyclisering van de butenynen wordt behandeld in hoofdstuk 4. Nadat aannemelijk is gemaakt dat de ringsluiting plaatsvindt vanuit de eerste aangeslagen singuletoestand, wordt aangetoond dat het reaktiemechanisme afhankelijk is van de aard van het oplosmiddel, waardoor zowel een ionogeen als een radikaal mechanisme kan optreden.

In hoofdstuk 5 wordt nader ingegaan op de konformatie van de in hoofdstuk 3 beschreven sterisch belemmerde fenylaromaten. Aan de hand van temperatuurafhankelijke nmr spektra en de daaruit verkregen thermodynamische grootheden worden de konformatieveranderingen nader bekeken en vergeleken met in de literatuur reeds eerder beschreven voorbeelden.

In hoofdstuk 6 worden de resultaten vermeld van een onderzoek naar de fotocyclisering, die kunnen optreden bij enige in hoofdstuk 3 beschreven aryl- en difenylaromaten. Het blijkt dat verschillende van deze verbindingen geen fotocyclisering vertonen. Door van alle verbindingen de vrije-valentie indices te be-

rekenen voor die atomen, die bij een cyclisering betrokken kunnen zijn, is getracht hierover meer informatie te verkrijgen. Het resultaat hiervan wordt gegeven in hoofdstuk 9, waarin ook voor andere cycliseringsreacties deze E_{rs}^* -waarde op zijn merites wordt bekeken.

In hoofdstuk 7 komt 1-fenylpentaheliceen ter sprake, de verbinding die niet via een fotocyclisering van een butenyn te verkrijgen is. Via een fenyl gesubstitueerd dinaftylethyleen is dit molecuul echter gesynthetiseerd. Het 1-fenylpentaheliceen blijkt bij bestraling in aanwezigheid van een oxidatiemiddel niet fotostabiel te zijn. Er vindt een cyclisering plaats die vergezeld gaat van een verhuizing van de fenylgroep, en wel zódanig, dat daarna een tweede cyclisering mogelijk wordt tot benzo[a]coroneen. Het mechanisme van de verhuizing en cyclisering wordt nader bekeken, mede aan de hand van een aantal derivaten.

Naar analogie hiervan is eveneens bij een tweetal in hoofdstuk 3 beschreven verbindingen, 4,5-difenyltrifenyleen en 4,5-difenyلفenantreen, nagegaan of nog fotodehydrocyclisering kunnen optreden bij bestraling in aanwezigheid van jodium. De resultaten van dit onderzoek worden beschreven in hoofdstuk 8. Ook bij deze verbindingen treedt bij bestralen een verhuizing van de fenylgroep op, gevolgd door een tweede cyclisering. Bovendien vindt een complexer type omlegging plaats: een sigmatrope omlegging in hetzelfde intermediaire radikaal waarin ook de fenylverhuizing plaatsvindt.

De inhoud van de hoofdstukken 7 en 8 is reeds in zijn geheel gepubliceerd^{248,249}, terwijl van hoofdstuk 3 tot nu toe slechts een korte mededeling is verschenen²⁴⁷.

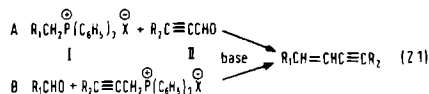
SYNTHESE EN SPEKTROSKOPISCHE EIGENSCHAPPEN VAN
1,4-DIARYLBUT-1-EN-3-YNEN

2.1. INLEIDING

In de literatuur is slechts van één der 1,4-diarylbutenyne, die in dit hoofdstuk worden beschreven, melding gemaakt, te weten van 1,4-difenylobutenyn. Voor de bereiding van deze verbinding zijn verschillende syntheses bekend. 1,4-Difenylobutenyn is onder meer bereid door dimerisatie van fenylacetyleen met behulp van koper(I)-chloride²⁻⁴ of tris-[trifenylofosfine]-rhodium(I)-chloride als katalysator^{5,6}; door koppeling van fenylethynylmagnesiumbromide met β -broomstyreen in aanwezigheid van een koperzout en door koppeling van styrylmagnesiumbromide met fenylacetyleen in aanwezigheid van een kobaltzout⁷⁻⁹.

Er zijn echter nog andere methoden voor de synthese van enynverbindingen¹. Gesubstitueerde 1-fenylbutenyne zijn onder meer bereid door de reactie van pyridazine-N-oxiden met Grignard verbindingen of fenyllithium^{10,11}. De opbrengsten zijn evenwel vrij laag (20-40%). Betere opbrengsten (70-90%) van 1-arylbutenyne zijn verkregen door dehydrohalogenering van 3- of 4-halogeenaalkylen¹²⁻¹⁶ en van 1-halogeenaallen¹⁷. Deze methode is in de meeste gevallen slechts een variant van de dehydratering van α - of β -hydroxyalkynen¹⁸⁻²⁰: het hydroxyalkyn wordt eerst omgezet in de halogeenvverbinding, waarna halogeenvwaterstof wordt afgesplitst.

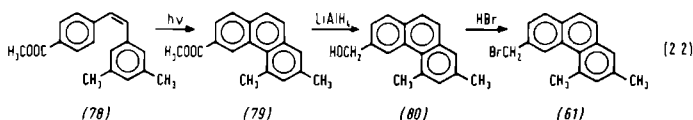
De meest elegante methode echter is de Wittig reactie²¹⁻²⁵. Voor de synthese van butenyne kan de noodzakelijke drievoudige binding zowel deel uitmaken van de carbonylverbinding (methode A, schema 2.1) als van de halogeenvverbinding (methode B, schema 2.1).



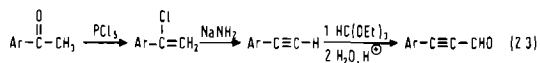
2.2. SYNTHESSEN

De Wittig synthese²⁶ (methode A, schema 2.1) werd gebruikt voor de bereiding van de 1,4-diarylbutenynen. Ofschoon de produktvorming bij de Wittig reactie niet stereospecifiek verloopt, werd deze methode toch geprefereerd boven alle andere methoden, omdat enerzijds het opwerken van het reaktiemengsel betrekkelijk eenvoudig was, anderzijds de uitgangsstoffen eenvoudig te synthetiseren waren.

De aryltrifenylfosfoniumhalides werden bereid door verhitten van halogeenmethyларomaten met trifenylfosfine in xyleen. De benodigde halides werden in het algemeen verkregen door reactie van een methyларoomaat met N-broomsuccinimide²⁷. Deze methode voldeed echter niet, wanneer meer dan een methylgroep aanwezig was. Een mengsel van bromides werd dan verkregen, dat niet of zeer moeilijk was te scheiden. Eenduidig kon in een dergelijk molecuul een halogeen worden ingevoerd door een hydroxymethyларoomaat te behandelen met een halogeenwaterstof (b.v. schema 2.2).



Propargylaldehyde werd verkregen door oxidatie van propargylalkohol met CrO_3 ²⁸. Methylpropargylaldehyde werd gesynthetiseerd²⁹ uit crotonaldehyde. De dubbele band werd na bromering door dehydrobromering omgezet in een drievoudige band. Om nevenreacties te voorkomen tijdens de dehydrohalogenering werd de aldehydegroep beschermd door er een acetaal van te maken. Fenylpropargylaldehyde kan eveneens volgens dezelfde methode worden bereid³⁰. De arylpropargylaldehyden bleken evenwel eenvoudiger verkregen te kunnen worden door uit te gaan van een arylacetyleen en daarna de acetaalgroep in te voeren volgens de methode van Howk en Sauer³¹. De hiervoor benodigde arylacetylenen werden bereid uit de overeenkomstige arylmethylketonen door behandeling met fosforpentachloride³², gevolgd door dehydrohalogenering³² met



natriumamide in vloeibare ammoniak (zie schema 2.3).

Wanneer een oplossing van een arylmethyltrifenyلفosfonium-zout (I in schema 2.1) en een propargylaldehyde (II) in methanol behandeld werd met een oplossing van natriummethoxide in methanol, dan werd direkt de oranje-rode kleur zichtbaar van het ylide van I. Deze kleur vervaagde binnen 15 minuten bij kamertemperatuur en het 1,4-diarylbutenyn sloeg neer. De cis en trans isomeren werden gezuiverd door kolomchromatografie over silicagel en Al_2O_3 . Na kristalliseren bleek de opbrengst 60-85% te bedragen. De verhouding van de cis tot de trans isomeren varieerde van 1:1 tot 1:4.

De op deze wijze bereide diarylbutenynen zijn vermeld in tabel 2.1, tezamen met het smeltpunt, golflengte van absorptie met de bijbehorende molaire extinctiecoëfficiënt en de molekuulion piek. De nmr spektra van deze verbindingen zijn weergegeven in tabel 2.2.

Naar analogie van de cis-trans isomeriseringen van de cis diarylbutadienen⁶⁸ en cis diarylethylenen⁷⁰ werd getracht met behulp van jodium een mengsel van cis en trans isomeren van een diarylbutenyn, verkregen uit de Wittig synthese, te isomeriseren tot de trans isomeer. Hiervoor bleek jodium geen geschikt middel te zijn, omdat ook additieprodukten³³ werden gevormd. Zo werd na behandeling van een cis-trans mengsel van 1-(β-naftyl)-4-(α-naftyl)butenyn 17 met een overmaat jodium behalve de trans isomeer van 17 ook een additieprodukt, cis,trans-1,2-dijood-1-(α-naftyl)-4-(β-naftyl)butadien 25, geïsoleerd. Dit produkt bleek in oplossing niet stabiel te zijn; het splitste gemakkelijk jodium af, waardoor de isolatie uit het reaktiemengsel werd bemoeilijkt.

2.3. UV SPEKTRA

Absorptiemaxima en molaire extinctiecoëfficiënten van de bereide 1,4-diarylbutenynen zijn vermeld in tabel 2.1. De uv gegevens tussen haken hebben betrekking op buigpunten in de gemeten absorptiecurven. Uit de uv spektra zijn gegevens te verkrijgen over de geometrische configuratie. De band bij de langste golf-

TABEL 2.1

FYSISKE KONSTANTEN, UV SPEKTRA EN MOLEKUULION

No.	R ₁	R ₂		smpt. ^o C
1a	2-naftyl	H	cis	108-110
1b	2-naftyl	H	trans	80.5-82
2a	2-naftyl	CH ₃	cis	69-73
2b	2-naftyl	CH ₃	trans	96-98.5
3	fenyl	fenyl	trans	99-101
4	p-methoxyfenyl	fenyl	trans	98-99
5	3,5-dimethylfenyl	fenyl	cis	75-76
6a	1-naftyl	fenyl	cis	85-86
6b	1-naftyl	fenyl	trans	112-113
7a	2-methyl-1-naftyl	fenyl	cis	107-108
7b	2-methyl-1-naftyl	fenyl	trans	47-49
8a	4-methyl-1-naftyl	fenyl	cis	104.5-106
8b	4-methyl-1-naftyl	fenyl	trans	115-116
9a	2-naftyl	fenyl	cis	96-97
9b	2-naftyl	fenyl	trans	131-132
10	1-broom-2-naftyl	fenyl	trans	107-109

m/e (%)**	uv spektra (methanol) λ_{max} (log ϵ)
	213 (4.57) , [235 (4.17)] , 243 (4.24) , 259 (4.50) , 268 (4.53) , 288 (4.15) , 298 (4.34) , 311 (4.34) , [323 (3.72)] , [332 (3.32)] , 350 (2.95)
178 (100)	212 (4.29) , [230 (4.13)] , 236 (4.29) , 244 (4.37) , 261 (4.57) , 270 (4.61) , 286 (4.13) , 297 (4.49) , 311 (4.52) , [325 (3.70)] , 334 (3.50) , 351 (3.10) 214 (4.50) , [222 (4.33)] , 235 (4.26) , 243 (4.28) , [253 (4.31)] , 261 (4.44) , 271 (4.46) , 287 (4.19) , 299 (4.36) , 313 (4.37) , [325 (3.71)] , [332 (3.46)] , 350 (2.89)
192 (100)	[230. (4.18)] , 237 (4.32) , 245 (4.39) , [254 (4.41)] , 262 (4.58) , 272 (4.62) , 287 (4.36) , 298 (4.57) , 313 (4.60) , [333 (3.65)] , 351 (3.09)
204 (100)	223 (4.23) , [227 (4.20)] , [248 (4.01)] , [303 (4.57)] , 312 (4.59) , [331 (4.42)]
234 (100)	225 (4.22) , [231 (4.19)] , [249 (4.06)] , [312 (4.56)] , 324 (4.61) , [345 (4.42)]
232 (100)	236 (4.26) , [241 (4.23)] , 316 (4.36) , 335 (4.19) 228 (4.54) , 270 (4.22) , 279 (4.29) , 328 (4.20)
254 (72), 253 (100)	233 (4.52) , 274 (4.10) , 281 (4.16) , 331 (4.46) 224 (4.65) , [268 (4.27)] , 275 (4.33) , [290 (4.16)] , [325 (3.83)]
268 (51), 252 (100)	225 (4.70) , 277 (4.26) , 311 (4.31) 233 (4.54) , 273 (4.23) , 282 (4.30) , 335 (4.21)
268 (77), 252 (100)	236 (4.55) , [275 (4.25)] , 282 (4.28) , 336 (4.49) [230 (4.51)] , 236 (4.61) , 275 (4.24) , 287 (4.31) [295 (4.13)] , 325 (4.40) , 340 (4.27) , [356 (3.90)]
254 (100)	[232 (4.39)] , 236 (4.43) , 247 (4.36) , [256 (4.40)] , [265 (4.51)] , 275 (4.60) , 286 (4.62) , [317 (4.63)] , 325 (4.67) , 345 (4.55) , [357 (4.05)]
332 en 334 (21), 253 (100)	235 (4.32) , 256 (4.17) , 281 (4.47) , 291 (4.50) , 330 (4.64) , [350 (4.45)]

No.	R ₁	R ₂		smpt. °C
11	1-fenyl-7-naftyl	fenyl	trans	133.5-135
12	3-fenantryl	fenyl	trans	143-146
13	1-fenyl-9-fenantryl	fenyl	trans	120-124
14	2-benzo[c]fenantryl	fenyl	trans	94-97
15*	fenyl	1-naftyl	trans	96-98
16*	1-naftyl	1-naftyl	trans	143-146
17*	2-naftyl	1-naftyl	trans	115-116
18	4-carboxymethyl-1-naftyl	3,5-dime- thylfenyl	trans	90-92
19	4-hydroxymethyl-1-naftyl	3,5-dime- thylfenyl	trans	133-134.5
20a	2-naftyl	3,5-dime- thylfenyl	cis	90-91
20b	2-naftyl	3,5-dime- thylfenyl	trans	85-87
21a	3-fenantryl	3,5-dime- thylfenyl	cis	76-78
21b	3-fenantryl	3,5-dime- thylfenyl	trans	159.5-161
22	2,4-dimethyl-6-fenantryl	3,5-dime- thylfenyl	trans	140-142
23	1-(3,5-dimethylfenyl)- -9-fenantryl	3,5-dime- thylfenyl	trans	166-168
24	1-(1-naftyl)-2-fenylethynylcyclohexeen			75-77

* uv spektra in CH₂Cl₂

m/e (%)**	uv spektra (methanol) λ_{\max} (log ϵ)
330 (100)	[220 (4.43)], 238 (4.43), [259 (4.38)], 282 (4.60), [287 (4.60)], 292 (4.61), 332 (4.61), [348 (4.49)]
304 (100)	[226 (4.37)], [241 (4.45)], 248 (4.49), 252 (4.57), 274 (4.47), 285 (4.46), [331 (4.64)], 341 (4.70), [352 (4.57)], [368 (4.24)]
380 (100)	222 (4.64), [250 (4.50)], 260 (4.57), 286 (4.58), 341 (4.43)
354 (89), 278 (100)	218 (4.47), 235 (4.44), 249 (4.43), 274 (4.57), 311 (4.65), [319 (4.61)], 347 (4.59)
254 (100)	[268 (3.94)], 277 (4.07), 287 (4.16), [325 (4.41)], 340 (4.51), 363 (4.41)
304 (100)	[267 (3.83)], 352 (4.48)
304 (100)	266 (4.27), 276 (4.34), 291 (4.20), 299 (4.24), 354 (4.63), [350 (4.62)], 374 (4.55)
340 (100)	238 (4.45), [281 (4.12)], 286 (4.13), 351 (4.50)
312 (100)	236 (4.50), [277 (4.04)], 283 (4.04), 336 (4.49) 238 (4.56), 276 (4.21), 287 (4.26), [321 (4.37)], 327 (4.39), [342 (4.27)], [356 (3.98)]
282 (100)	237 (4.38), 276 (4.37), 287 (4.44), 327 (4.66), 347 (4.54), [320 (4.62)] 246 (4.65), 252 (4.68), 273 (4.38), 284 (4.33), [331 (4.33)], 340 (4.37), [349 (4.30)], [360 (4.19)]
332 (100)	244 (4.49), 252 (4.56), 274 (4.44), 285 (4.44), 342 (4.72), [360 (4.55)], [368 (4.33)]
360 (51), 345 (100)	246 (4.54), 254 (4.60), 279 (4.50), 290 (4.50) 334 (4.61), 347 (4.70), [365 (4.55)]
436 (100)	[227 (4.61)], [252 (4.48)], 260 (4.54), 280 (4.54), 289 (4.56), 342 (4.45)
308 (100)	222 (4.86), [258 (4.18)], 277 (4.39), 296 (4.26)

** molekuulion piek en basispiek van de trans verbinding

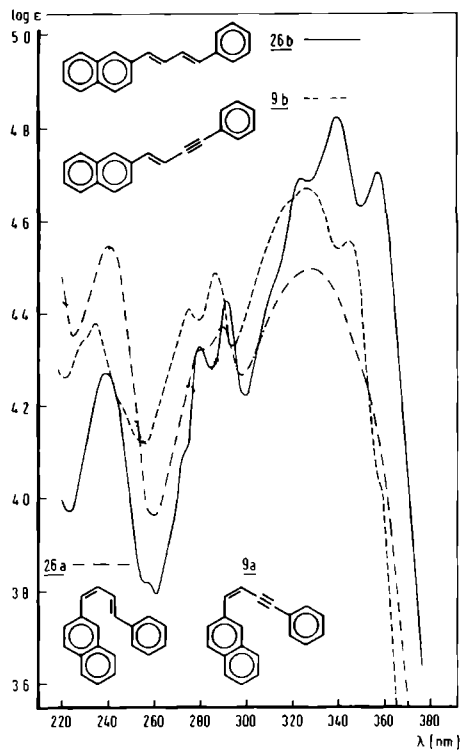


Fig. 2.1 Uv spektra van 1-(β-naftyl)-4-fenylbutadien en 1-(β-naftyl)-4-fenylbutenyn in methanol.

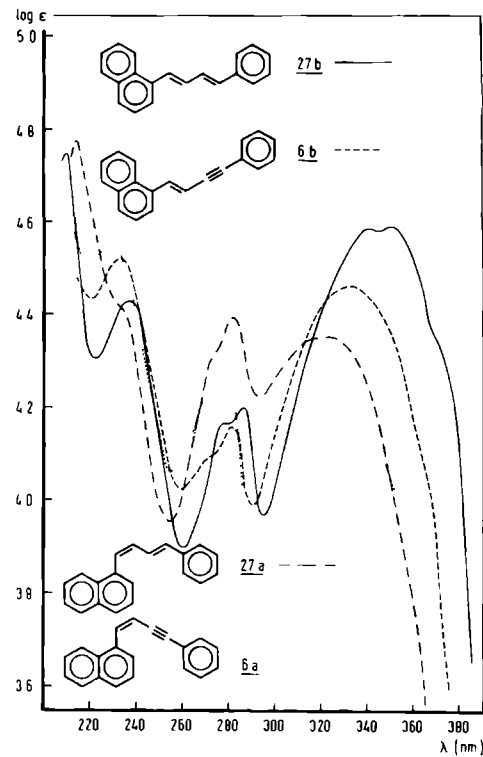


Fig. 2.2 Uv spektra van 1-(α-naftyl)-4-fenylbutadien en 1-(α-naftyl)-4-fenylbutenyn in methanol.

lengte, de A band, heeft bij de trans verbindingen een molaire extinctie tussen 30.000 en 50.000, terwijl die van de cis verbindingen ongeveer 15.000 tot 20.000 is. Bovendien absorberen de trans isomeren bij langere golflengte dan de cis isomeren.

Wanneer een van de dubbele banden in een polyeensysteem vervangen wordt door een drievoudige band, dan blijken de langgolvi- ge absorptiebanden van de ontstane enynverbindingen niet alleen in intensiteit te zijn afgenomen, maar ook ongeveer 10-20 nm naar kortere golflengte te zijn verschoven³⁴⁻⁴⁰. In vergelijking met stilbeen en styreen vertonen tolaan en fenylacetyleen dezelfde hypochrome en hypsochrome effecten⁴¹. Deze effecten kunnen verklaard worden door de kortere bindingsafstand van de drievoudige band en door het verschil in elektronegativiteit tussen het acetyleenkoolstofatoom en het ethyleenkoolstofatoom. De π -elektronen zullen steviger worden vastgehouden in een drievoudige band dan in een dubbele band, waardoor de delokalisatie van de π -elektronen minder effectief zal zijn. Berthier en Pullman⁴² zijn met kwantummechanische berekeningen tot dezelfde konklusie gekomen.

In figuur 2.1 zijn de uv spektra weergegeven van cis,trans- en trans,trans-1-(β -naftyl)-4-fenylbutadien (26a en 26b) en van cis- en trans-1-(β -naftyl)-4-fenylbutenyn (9a en 9b). De spektra van de trans verbindingen zijn qua vorm gelijk aan het spectrum van trans-2-styrylnaftaleen⁴³. De A band bezit vibratiefijnstructuur met drie duidelijke subbanden. De subband met de grootste intensiteit is in 9b ca. 14 nm naar kortere golflengte verschoven vergeleken met die in 26b. Bovendien is, zoals verwacht, de intensiteit van deze band in 9b afgenomen. Tussen de spektra van de overeenkomstige cis en trans isomeren zijn enkele opmerkelijke verschillen, die verklaard kunnen worden door het niet vlak zijn van de cis verbindingen. Behalve het hypsochroom en hypochroom effect dat de A band heeft ondergaan, is ook de vibratiefijnstructuur nagenoeg geheel verdwenen. Ofschoon de A band van het butenyn 9a slechts 3 nm naar kortere golflengte verschoven is ten opzichte van het butadien 26a, is de intensiteit met een faktor 0.25 afgenomen.

In de uv spektra van cis,trans- en trans,trans-1-(α -naftyl)-4-fenylbutadien (27a en 27b) en cis- en trans-1-(α -naftyl)-4-fenylbutenyn (6a en 6b), weergegeven in figuur 2.2, worden ana-

loge effecten waargenomen als voor de isomeren 26 en 9. Er zijn echter enkele opvallende verschillen. De A band van cis-6a absorbeert bij langere golflengte dan die van cis-27a. Verder is de fijnstructuur in de A band van de trans isomeren 27b en 6b nauwelijks geheel verdwenen. Bovendien zijn de extincties van de verbindingen 27 en 6 duidelijk lager dan die van de overeenkomstige isomeren 26 en 9. Deze verschillen zijn een gevolg van het sterisch effect tussen het olefinische waterstofatoom op C₁ en het waterstofatoom op C₈ van de naftaleengroep, waardoor de verbindingen 27 en 6 minder vlak zullen zijn. Wanneer de olefinische waterstofatomen op C₁ en/of C₂ of het waterstofatoom op C₂ van de naftaleengroep vervangen worden door een volumineuze substituent, dan vindt er door deze sterische invloeden een verdere deformatie plaats door draaiing om de C₁-C_{naftyl} band. Hierdoor neemt de konjugatiemogelijkheid af. Dit resulteert in een hypochrome en hypsochrome shift van de A band en een hyperchrome shift van de kortstgolvige band, de B band. Een theoretische verklaring hiervoor is gegeven door Jaffé en Orchin⁴⁴.

Zoals verwacht blijkt uit het uv spectrum van de gehinderde butenynen 7a en 24 dat de A band, vergeleken met die van het niet gehinderde butenyn 8a, naar kortere golflengte is verschoven en dat de extinctie van de B band sterk is toegenomen (figuur 3.2). Is in het spectrum van 7a nog duidelijk de brede absorptieband zichtbaar van de A band, in 24 lijkt deze nauwelijks meer aanwezig te zijn. De absorptiebanden van 24 bij 222 nm (ϵ 71.800), 277.5 (24.500) en 296 (18.000) blijken overeen te komen met de som van de twee geïsoleerde chromoforen 1-methylnaftaleen⁴⁵, 224 nm (ϵ 60.000), 271 (5.200), 281 (6.000), 291 (4.050), 312 (340) en 317 (160), en 1-fenylbutenyn*⁴⁰, 220 nm (ϵ 15.000) en 276-280 (15.600-22.600). Dit wijst erop dat de konjugatie tussen de fenylbutenynylgroep en de naftaleengroep geheel verdwenen is.

* Het uv spectrum van 4-fenylbutenyn is niet bekend. Vanwege het geringe verschil in de diene- en enynchromofoor, mag aangenomen worden dat het uv spectrum van 4-fenylbutenyn erg zal lijken op dat van 1-fenylbutenyn en in iets mindere mate op dat van 1-fenylbutadien.

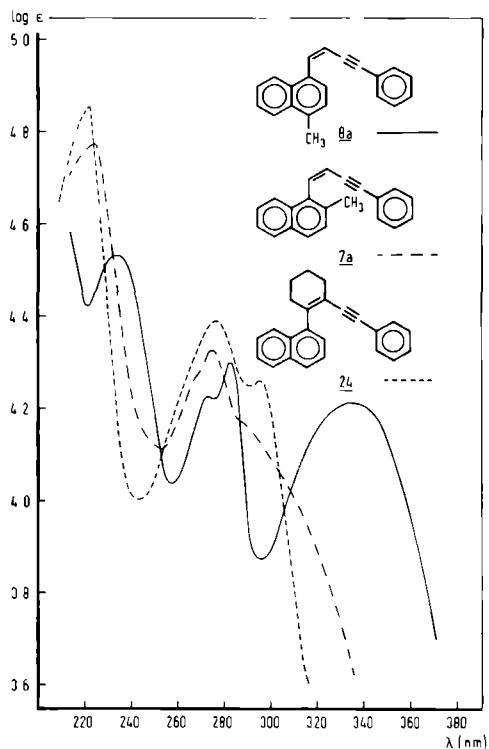


Fig. 2.3 Uv spektra van enige cis diarylbutenynen in methanol.

M.a.w. de cyclohexenylgroep staat gemiddeld loodrecht op de naph-taleengroep. Deze konklusies stemmen goed overeen met de verkregen resultaten met behulp van nmr spektroskopie (vgl. § 2.5.).

De A band in het uv spectrum van 1-(1-broom-2-naftyl)-4-fenylbutenyn **10** bezit in tegenstelling tot de A band in het spectrum van **9b** nauwelijks nog fijnstructuur. Ook in **10** is blijkbaar een sterische hindering aanwezig, die veroorzaakt wordt door het broomatoom.

2.4. IR SPEKTRA

De ir spektra van de diarylbutenynen in chloroform vertonen, afgezien van de karakteristieke absorpties van de funktionele groepen, geen bijzondere kenmerken. Het 1-(β -naftyl)butenyn 1 vertoont een zwakke $\nu_{C\equiv C}$ bij 2078 cm^{-1} en een sterke ν_{CH} bij 3300 cm^{-1} . De overige butenynen geven een zwakke $\nu_{C\equiv C}$ bij 2190 cm^{-1} . Verder zijn karakteristiek de CH out-of-plane vibraties van de trans alkeengroep ($945\text{-}960\text{ cm}^{-1}$) en die van de cis alkeengroep ($840\text{-}855\text{ cm}^{-1}$). Bij dezelfde golfgetallen worden de CH out-of-plane vibraties gevonden van respectievelijk de trans en cis stilbenen⁴⁷. Deze vibraties worden dus niet beïnvloed door konjugatie van de ethyleengroep met een drievoudige band.

2.5. NMR SPEKTRA

De nmr spektra van de 1,4-diarylbutenynen, $R_1CH_a=CH_bC\equiv CR_2$, zijn gemeten in CS_2 (4-10% gew/vol oplossing) met TMS als interne standaard. De spektra zijn nagenoeg concentratieonafhankelijk. Het grootste verschil gemeten tussen dezelfde absorpties bij een 4 en een 10% oplossing, bedraagt ongeveer 0.04 ppm. Door spin ont koppeling zijn de posities van een aantal protonen bepaald. De frekwenties zijn bepaald met behulp van de zijband techniek. Deze zijn vermeld in tabel 2.2. In kolom 1 en 2 zijn respectievelijk de ethyleenprotonen H_a en H_b vermeld. In de laatste kolom bevinden zich achtereenvolgens de toegewezen protonen van R_1 , de toegewezen protonen van R_2 (aangegeven met een accent), de niet toegewezen protonen van R_1 en R_2 en tenslotte de alifatische protonen.

Uit tabel 2.2 blijkt dat de protonen aan de dubbele band - in vergelijking met andere olefinen, δ 4.5-6.0 ppm - een kernmagnetische resonantie vertonen bij laag veld. Dit wijst op de sterke invloed van het π -elektronensysteem van de arylgroep. Proton H_b absorbeert bij hoger veld dan proton H_a , omdat het proton H_b zich in de shielding zone bevindt van de acetyleengroep. De grotere afscherming van de olefinische protonen van de cis enynen kan verklaard worden door de niet vlakke structuur van deze verbindingen. Terwijl de trans enynen vlak zijn - mits er geen

volumineuze substituenten aanwezig zijn op de ortho plaats van de arylrest op C₁ of op de ethyleenposities - zijn de cis enynen dit niet. Bij de cis enynen treedt er door de interactie van de π -elektronen van de drievoudige band met de ortho protonen van de arylgroep op C₁ een draaiing op om de enkele band, die deze groepen en de ethyleengroep verbindt. Hierdoor worden de olefinische protonen van de cis enynen meer afgeschermd dan de overeenkomstige protonen van de trans enynen. De verschillen in δ -waarden van de korresponderende ethyleenprotonen H_a en H_b in de cis en trans isomeren ($\Delta\delta = \delta_{\text{trans}} - \delta_{\text{cis}}$) zijn resp. ~ 0.30 en ~ 0.50 ppm. Dit verschil is voor proton H_b groter dan voor proton H_a, omdat het kringstroomeffect op proton H_b in de trans configuratie groter is dan in de cis configuratie, terwijl dit effect op proton H_a in beide configuraties nagenoeg hetzelfde is. In 6 en 8 is het verschil in δ -waarde voor proton H_b met ongeveer 0.20 ppm afgenomen ($\Delta\delta = 0.30$ ppm). Dit wordt mogelijk veroorzaakt door het feit dat de trans configuratie van deze verbindingen niet geheel vlak is, waardoor proton H_b reeds een shielding effect ondervindt. Dit effect is nog versterkt waar te nemen bij 7, waarin door de methylgroep een grotere sterische hindering ondervonden wordt. De verschillen in δ -waarden, $\Delta\delta$, voor de H_b protonen zijn vrijwel gelijk aan die gevonden voor de olefinische protonen bij de stilbenen^{48,49}. Dit wijst op een nagenoeg gelijk configuratieverschil tussen de trans en cis isomeren van de butenynen en van de stilbenen. De koppelingskonstanten zijn bij alle cis enynen kleiner dan bij de trans isomeren; $J_{\text{cis}} = 12.0 \pm 0.5$ Hz en $J_{\text{trans}} = 16.0 \pm 0.5$ Hz. De verhouding van de koppelingskonstanten tussen de cis en trans vorm bedraagt 0.75, een waarde die ook gevonden is voor de stilbenen^{48,49}.

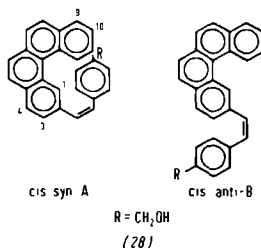
Onlangs is door de Jong en Laarhoven⁴⁹ door middel van nmr metingen het konformatieevenwicht bestudeerd in enkele cis-1-aryl-2-(2-benzo[c]fenantryl)ethylenen en cis-1-aryl-2-(3-fenantryl)ethylenen. Uit temperatuur- en concentratieafhankelijke nmr spektra van cis en trans isomeren van onder meer 28 (Ar = p-C₆H₄CH₂OH) blijkt dat de cis isomeer hoofdzakelijk voorkomt in de sterisch belemmerde cis-syn konformatie 28A. Metingen waarbij een shift reagens is gebruikt bevestigen dit resultaat.

TABEL 2.2 FREKVENTIES (δ IN PPM) VAN PROTONEN VAN CIS- EN TRANS-1,4-DIARYLBUT-1-EN-3-YNEN, $R_1CH_a=CH_bC\equiv CR_2$, GEMETEN IN CS_2 , EN VERSCHILLEN IN FREKVENTIES ($\Delta\delta=\delta_{trans}-\delta_{cis}$) TUSSEN KORRESPONDERENDE PROTONEN

No.	H_a	H_b	Overige protonen
1a	6.71	5.65	8.05(s, H_1), 7.97 en 7.66(AB, H_3 en H_4 , $J_{AB}=8.3$ Hz), 7.58-7.74(m, H_5 en H_8), 7.24-7.43(m, H_6 en H_7), 3.25(s, CH)
1b	7.06	6.13	7.30-7.82(m, 7H), 2.92 (s, CH)
$\Delta\delta$	0.35	0.48	
2a	6.56	5.61	8.04(s, H_1), 7.99 en 7.67(AB, H_3 en H_4 , $J_{AB}=8.4$ Hz), 7.58-7.76(m, H_5 en H_8), 7.18-7.42(m, H_6 en H_7), 2.02(s, CH_3)
2b	6.87	6.13	7.54-7.82(m, H_1 , H_4 , H_5 en H_8), 7.28-7.54(m, H_3 , H_6 en H_7), 1.96(s, CH_3)
$\Delta\delta$	0.31	0.52	
3	6.87	6.24	7.10-7.42(m, 10H)
4	6.81	6.08	6.68 en 6.74(H_2 en H_6 , deel van een AB-patroon, $J_{AB}=6.5$ Hz), 7.12-7.38(m, 7H), 3.70(s, OCH_3)
5	6.50	5.74	7.42(s, H_2 en H_6), 6.82(s, H_4), 7.15-7.39(m, 5H), 2.27(s, $2CH_3$)
6a	7.31	6.04	8.19(d, H_2), 7.62-7.82(m, H_4 en H_5), 7.93(m, H_8), 7.10-7.50(m, 8H)
6b	7.68	6.34	7.57-7.82(m, H_4 en H_5), 8.02(m, H_8), 7.18-7.57(m, 9H)
$\Delta\delta$	0.37	0.30	
7a		6.19	7.61(d, H_4), 7.70(m, H_5), 7.88(m, H_8), 6.71-7.42(m, 9H), 2.46(s, CH_3)
7b	7.24	6.00	7.66(m, H_5), 8.00(m, H_8), 7.47-7.70(m, 9H), 2.45(s, CH_3)
$\Delta\delta$		-0.19	
8a	7.28	5.99	8.11(d, H_2), 7.89(m, H_5), 7.95(m, H_8), 7.07-7.49(m, 8H), 2.64(s, CH_3)
8b	7.66	6.28	7.87(m, H_5), 8.02(m, H_8), 7.11-7.53(m, 9H), 2.65(s, CH_3)
$\Delta\delta$	0.38	0.29	
9a	6.72	5.88	8.19(s, H_1), 7.99 en 7.68(AB, H_3 en H_4 , $J_{AB}=8.4$ Hz), 7.58-7.79(m, H_5 en H_8), 7.16-7.48(m, 7H)
9b	7.03	6.35	7.56-7.79(m, H_1 , H_5 en H_8), 7.46 en 7.62(AB, H_3 en H_4 , $J_{AB}=8.5$ Hz), 7.16-7.53(m, 7H)
$\Delta\delta$	0.31	0.47	
10	7.61	6.34	8.26(m, H_8), 7.19-7.73(m, 10H)

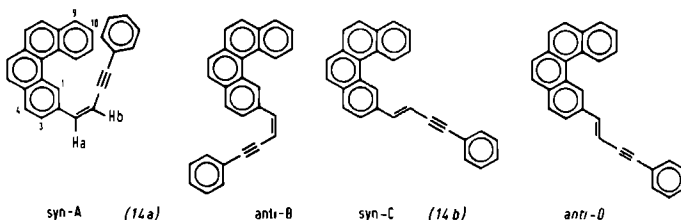
No.	H _a	H _b	Overige protonen
11	6.92	6.25	7.60-7.68(m, H ₁ , H ₄ en H ₅), 7.47(d, H ₃), 7.12-7.34(m, 7H), 7.35(s, 5H-φ)
12	7.16	6.46	8.47(s, H ₄), 8.55(m, H ₅), 7.18-7.83(m, 12H)
13		6.16	8.56(m, H ₄), 8.64(m, H ₅), 8.08(m, H ₈), 7.88(s, H ₁₀), 7.14-7.72(m, 10H), 7.43(s, 5H-φ)
14a	6.77	5.90	9.50(s, H ₁), 8.02 en 7.77(AB, H ₃ en H ₄ , J _{AB} =8.1 Hz), 9.00(m, H ₁₂), 7.04-7.36(m, 8H), 7.50-7.86(m, 4H)
14b	7.15	6.41	8.87(s, H ₁), 8.91(m, H ₁₂), 7.16-7.92(m, 14H)
Δδ	0.38	0.51	
15	7.01	6.39	8.29(m, H ₈ '), 7.10-7.78(m, 11H)
16	7.81	6.48	8.06(m, H ₈ '), 8.35(m, H ₈ '), 7.20-7.80(m, 12H)
17	7.19	6.54	8.31(m, H ₈ '), 7.30-7.83(m, 13H)
18	7.63	6.36	7.47 en 8.00(AB, H ₂ en H ₃ , J _{AB} =7.9 Hz), 8.98(m, H ₅), 7.38-7.54(m, H ₆ en H ₇), 8.01(m, H ₈), 7.01(s, H ₂ ' en H ₆ '), 6.83(s, H ₄ '), 3.83(s, OCH ₃), 2.21(s, 2CH ₃)
19*	7.80	6.43	7.40-7.69(m, H ₂ , H ₃ , H ₆ en H ₇), 8.21(m, H ₅), 8.12(m, H ₈), 7.18(s, H ₂ ' en H ₆ '), 6.99(s, H ₄ '), 5.12(s, CH ₂), 2.33(s, 2CH ₃), 1.90(s, OH)
20a	6.71	5.87	8.19(s, H ₁), 8.02 en 7.64(AB, H ₃ en H ₄ , J _{AB} =8.5 Hz), 7.57-7.78(m, H ₅ en H ₈), 7.23-7.44(m, H ₆ en H ₇), 7.03(s, H ₂ ' en H ₆ '), 6.86(s, H ₄ '), 2.26(s, 2CH ₃)
20b	7.03	6.37	7.64(s, H ₁), 7.21-7.46(m, H ₃ , H ₆ en H ₇), 7.46-7.78(m, H ₄ , H ₅ en H ₈), 6.99(s, H ₂ ' en H ₆ '), 6.84(s, H ₄ '), 2.25(s, 2CH ₃)
Δδ	0.31	0.50	
21a	6.76	5.93	9.33(s, H ₄), 8.50(m, H ₅), 7.56(s, H ₉ en H ₁₀), 7.06(s, H ₂ ' en H ₆ '), 6.85(s, H ₄ '), 7.26-7.88(m, 5H), 2.21(s, 2CH ₃)
21b	7.12	6.43	8.42(s, H ₄), 8.50(m, H ₅), 7.55(s, H ₉ en H ₁₀), 7.02(s, H ₂ ' en H ₆ '), 6.83(s, H ₄ '), 7.33-7.79(m, 5H), 2.24(s, 2CH ₃)
Δδ	0.36	0.50	
22	7.09	6.35	7.39(s, 1H), 7.19(s, H ₃), 8.64(s, H ₅), 7.67 en 7.57(AB, H ₈ en H ₇ , J _{AB} =8.5 Hz), 7.48(s, H ₉ en H ₁₀), 6.97(s, H ₂ ' en H ₆ '), 6.82(s, H ₄ '), 3.03(s, CH ₃), 2.44(s, CH ₃), 2.24(s, CH ₃), 2.24(s, 2CH ₃)
23	7.59	6.15	7.31(d, H ₂), 7.52(t, H ₃), 8.49(d, H ₄), 8.58(m, H ₅), 7.43-7.64(m, H ₆ en H ₇), 8.05(m, H ₈), 7.90(s, H ₁₀), 6.98(breed singulet, 5H), 6.80(breed singulet, 1H), 2.35(s, 2CH ₃), 2.21(s, 2CH ₃)
24	-	-	7.57-7.86(m, H ₄ , H ₅ en H ₈), 7.14-7.44(m, 4H), 6.83-7.02(m, 3H), 6.52-6.70(m, 2H), 2.36-2.64(m, 4H), 1.78-2.06(m, 4H)

* gemeten in CDCl₃



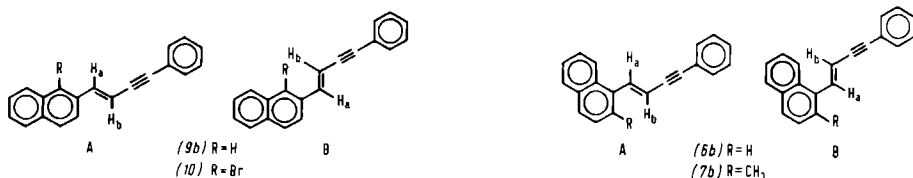
De absorpties van de protonen H_{11} en H_{12} van cis-28 verschuiven naar hoger veld bij daling van de temperatuur. Dit is toegeschreven aan een verschuiving van het konformatieevenwicht in de richting van de cis-syn vorm. Aangenomen is dat de voorkeur voor een helixkonformatie veroorzaakt wordt door van der Waals interacties tussen de arylgroepen. Een dergelijke konformatievoorkeur is niet gevonden in de cis-1-aryl-2-(3-fenantryl)ethylenen 29, mogelijk ten gevolge van een lagere polariseerbaarheid van de fenantreengroep in vergelijking met de benzo[c]fenantreengroep. Martin⁵⁰ is onafhankelijk van Laarhoven tot dezelfde konklusies gekomen.

Ook voor het cis-butenyn 14a zijn er twee extreme konformaties, A en B, mogelijk door rotatie rond de $\text{C}_2\text{-C}_a$ band. Aangenomen kan worden, dat in de cis-syn vorm onder invloed van het deshielding effect van de acetyleneengroep alléén proton H_1 naar lager veld zal verschuiven vergeleken met het overeenkomstige proton in de konformaties 14b-syn en 14b-anti van de trans isomeer. Wellicht zal er ook een shielding effect op de protonen H_{9-12} te vinden zijn. In de cis-anti vorm zal alleen proton H_3 een mogelijke invloed ondervinden van de acetyleneengroep.



Een vergelijking van de nmr spektra van de onderzochte cis en trans isomeren (tabel 2.2) toont aan dat zowel proton H_1 als proton H_3 in cis-14a ongeveer 0.50-0.90 ppm naar lager veld is verschoven, vergeleken met de overeenkomstige protonen van de trans isomeer. Hetzelfde effect is ook waar te nemen, wanneer we de δ -waarden van de protonen H_1 en H_3 in de cis-trans paren vergelijken van de verbindingen 1, 2, 9 en 20, de vergelijkbare protonen H_2 in 6 en 8 en proton H_4 in 21. De overige aromatische protonen hebben nagenoeg dezelfde δ -waarden in de spektra van de cis en trans isomeren. Bij temperatuurafhankelijke metingen zijn geen significante verschuivingen gevonden van de boven beschouwde protonen naar hoger of lager veld. Dit wijst erop dat er geen voorkeur bestaat voor de cis-syn of cis-anti konformatie. De afstand tussen de twee arylgroepen in zowel 14a als 21a is wellicht te groot voor een effectieve van der Waals interactie. Bij de verbindingen 6a, 8a, 1a, 2a, 9a en 20a is dit dan zonder twijfel zeker het geval.

Het is te verwachten dat uit het nmr spectrum van trans-9b geen voorkeur zal blijken voor een van de rotameren A of B (H_a : δ 7.03 ppm en H_b : δ 6.35 ppm). In beide konformaties ondervinden zowel H_a als H_b gemiddeld een even groot deshielding effect van de naftaleenringen. Bovendien zijn de sterische interacties tussen elk der ethyleenprotonen en het naburige ortho proton van de arylgroep op C_1 in beide rotameren gemiddeld even groot. Een voorkeurkonformatie is er evenmin te verwachten bij die trans butenynen, die op C_1 een fenyl-, 3-fenantryl- of 2-benzo[c]fenantrylgroep bevatten.

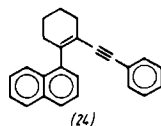
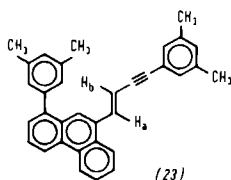


Bevindt zich evenwel op de 1-plaats van de naftaleengroep een broomsubstituent, zoals in 10, dan blijkt uit het nmr spectrum dat proton H_a (δ 7.61 ppm) een paramagnetische verschuiving

ondervindt ten gevolge van het anisotropieeffect van het broom-atoom, maar dat de δ -waarde van proton H_b (δ 6.34 ppm) hetzelfde is. Het konformatieevenwicht blijkt dus verschoven naar konformatie A, die sterisch gunstiger is dan konformatie B. Een dergelijke konformatievoorkeur lijkt eveneens voor te komen bij het butenyn *6b*. Vergelijking van de spektra van *6b* en *9b* toont aan dat proton H_a in *6b* naar lager veld verschoven is (H_a : δ 7.68 ppm, H_b : δ 6.34 ppm). Deze paramagnetische verschuiving van proton H_a wordt veroorzaakt door het sterisch effect tussen het ethyleenproton H_a en het proton H_b van de naftaleengroep. Omdat proton H_b geen verschuiving ondergaat (δ 6.34 ppm) is er ook hier een duidelijke voorkeur voor konformatie A in het konformatieevenwicht. Dezelfde konformatievoorkeur lijkt aanwezig te zijn bij de butenynen *8b*, *16*, *18* en *19*.

In het butenyn *7b*, waarin proton H_2 van de naftaleengroep vervangen is door een methylsubstituent, absorberen de ethyleenprotonen H_a (δ : 7.24 ppm) en H_b (δ : 6.00 ppm) bij hoger veld dan in de ongesubstitueerde verbinding *6b*. Deze verschuiving is te verklaren door een toename van de afscherming door de aromatische ring ten gevolge van een draaiing om de C_1-C_{Ar} band. Deze draaiing treedt op om de sterische interactie tussen de ethyleenprotonen en de methylgroep te verminderen. Behalve in het nmr spectrum komt dit effect ook tot uiting in het uv spectrum (zie § 2.3.). De diamagnetische verschuiving is groter voor H_a (0.44 ppm) dan voor H_b (0.34 ppm) door de kleinere afstand tot de naftaleenringen.

Een analoog resultaat wordt ook gevonden voor het butenyn *23*, waarin de protonen H_a en H_b absorberen bij respectievelijk δ 7.59 en 6.15 ppm. De diamagnetische verschuiving van proton H_b , vergeleken met proton H_b in *20b* en *21b*, is te verklaren door het shielding effect van de tegenoverliggende fenylgroep.



Uit het spektrum van cis-6a blijkt dat de absorptie van proton H_2 (δ 8.19 ppm) van de naftaleengroep naar laag veld verschoven is door het deshielding effect van de acetyleengroep. De multipletten bij δ 7.62-7.82 ppm en δ 7.93 ppm moeten toegeschreven worden aan de α -protonen van de naftaleengroep (H_4 , H_5 en H_8). Het enyn 24, waarin de ethyleenprotonen H_a en H_b gesubstitueerd zijn door de volumineuze groep $-CH_2CH_2CH_2CH_2-$, bezit in het nmr spektrum geen absorptie meer bij laag veld. De α -protonen absorberen daarentegen nagenoeg op dezelfde plaats, een multiplet bij δ 7.57-7.86 ppm, terwijl proton H_2 van de naftaleengroep bij hoger veld absorbeert. Uit deze gegevens konkluderen we dat in het enyn 24 proton H_2 minder deshielding ondervindt, terwijl ook H_8 geen extra sterisch effect ondergaat. Dit wijst erop dat 24 zich in een konformatie bevindt, waarin de cyclohexenylgroep gemiddeld bijna loodrecht staat op de naftaleengroep. Dit is niet verwonderlijk, aangezien op deze manier de sterische interacties, die deze groepen van elkaar ondervinden, sterk wordt verminderd. Dit effect resulteert ook in een verlies van fijnstructuur en hypsochrome en hyperchrome effecten in het uv spektrum (zie § 2.3.).

Wordt de fenylgroep op C_4 in 9 vervangen door een methylgroep, zoals in 2, of door een waterstofatoom, zoals in 1, dan blijkt proton H_b een diamagnetische verschuiving van ~ 0.26 ppm te ondervinden en proton H_a ongeveer 0-0.16 ppm. Wanneer evenwel de fenylgroep op C_4 in de verbindingen 3, 6b en 9b vervangen wordt door een α -naftylgroep, zoals in 15, 16 en 17, dan blijken de ethyleenprotonen H_a en H_b ongeveer 0.16 ppm naar lager veld te verschuiven. Beide effecten zijn wellicht te verklaren door het al of niet aanwezig zijn van een kringstroomeffect van de aromatische groep op C_4 .

2.6. MASSASPEKTRA

In tabel 2.1 zijn de molekuulion pieken (M^+) gegeven van de 1,4-diarylbutenynen. Tussen haakjes staan vermeld de relatieve intensiteiten ten opzichte van de basispiek. Indien de molekuulion piek niet tevens basispiek is, is deze tevens in de tabel opgenomen.

Uit de massaspektra blijken enkele opvallende wetmatigheden:

De massaspektra van de ongesubstitueerde 1,4-diarylbutenyne vertonen een zeer karakteristiek afbraakpatroon. Uit de molekuul-ion piek, die in de meeste gevallen tevens basispiek is, worden twee waterstofatomen geëlimineerd. De relatieve intensiteiten van de $M^{+}-1$ pieken variëren van 70-90%, die van de $M^{+}-2$ pieken van 60-80%. Pieken met veel geringere intensiteiten zijn ook altijd aanwezig bij $M^{+}-15$ en $M^{+}-28$ met relatieve intensiteiten van resp. 5-10% en 3-8%. De aanwezigheid van de $M^{+}-15$ piek is opvallend. Deze blijkt ook voor te komen bij stilbeen, 1,4-difenylobutadien en 1,6-difenylobutadien, waarbij met toenemend aantal dubbele banden de intensiteit van de $M^{+}-15$ piek sterk afneemt (resp. 40, 26 en 12%)⁸¹. Uit onderzoek bij stilbeen⁷⁹⁻⁸¹ is gebleken dat deze piek uit het molekuul-ion ontstaat door at random verlies van een koolstofatoom en drie waterstofatomen.

De intensiteiten van de $M^{+}-1$ en $M^{+}-2$ pieken blijken met ongeveer de helft te zijn afgenomen, wanneer zich op C_1 van het butenyne-systeem een relatief grote groep bevindt zoals een fenantryl- of benzo[c]fenantrylgroep. In tegenstelling tot de verbindingen, die op deze plaats een naftyl- of genylgroep bezitten, bevatten de spektra van deze twee butenyne fragmentaties bij $M^{+}-77$ en $M^{+}-78$. De $M^{+}-77$ piek is bij het enyn 14 zelfs de basispiek. De fragmentaties bij $M^{+}-77$ ($M^{+}-78$) en de tevens voorkomende $M^{+}-91$ piek moeten toegeschreven worden aan het verlies van een fenyl- resp. benzylgroep, omdat ook een fragmentatie bij $M^{+}-105$ en $M^{+}-119$ waar te nemen is bij de butenyne 21, 22 en 23, waarin de fenylgroep vervangen is door een 3,5-dimethylfenylgroep. Het verlies van C_6H_5 en C_6H_6 komt ook voor in het butenyne 11, waarin zich een fenylgroep bevindt op C_1 van de naftaleengroep.

In de monomethylderivaten 7 en 8 is de $M^{+}-16$ piek de basispiek, terwijl de relatieve intensiteiten van de molekuul-ion piek M^{+} , de $M^{+}-15$ en de $M^{+}-29$ piek resp. 50-70%, 55% en 7% bedragen. De $M^{+}-1$ en $M^{+}-2$ pieken bedragen resp. 50% en 30% van de molekuul-ion piek. De grootte van de $M^{+}-15$ piek kan wellicht wijzen, in tegenstelling met het at random verlies van C en 3H (vide supra), op het directe verlies van een methylradikaal uit het molekuul-ion.

Het directe verlies van een methylradikaal lijkt ook aanwezig te zijn, wanneer meer dan een methylgroep gesubstitueerd is, zoals in 5, 20, 21, 22 en 23. Behalve bij $M^{+}-15$, $M^{+}-16$ en $M^{+}-17$

worden ook fragmentaties gevonden bij $M^{+}-28$, $M^{+}-29$ en $M^{+}-30$ etc. De $M^{+}-2$ piek blijkt in deze gevallen niet meer voor te komen. De $M^{+}-1$ piek bedraagt nog slechts maximaal de helft van de molekuul-ion piek, maar is in de meeste gevallen beduidend lager en zelfs geheel afwezig in 22.

De verbindingen met een broomatoom, een carboxymethyl-, hydroxymethyl- of methoxygroep als substituent vertonen in het massaspectrum fragmentaties die karakteristiek zijn voor deze substituenten. Opvallend is wel dat de $M^{+}-1$ piek geheel afwezig is.

2.7.1. Algemene opmerkingen

De elementanalyses werden uitgevoerd op de micro-analytische afdeling door de heer J. Diersman. De ir spektra werden opgenomen op een Perkin Elmer 257 "Grating Spectrophotometer". Massaspektra werden bepaald met een Varian MAT SM2B massaspektrometer door de heren H. Mous en Drs. F. Gerhartl.

De nmr spektra werden bepaald op een Varian T60 spektrometer, een Varian HA100 of een XL100 nmr instrument door mevrouw L. van Herpen-de Cock. De nmr spektra werden gemeten van 4-10% oplossingen met TMS (tetramethylsilaan) als interne standaard. In sommige gevallen is HMDS (hexamethyldisilaan) gebruikt als externe standaard. Frekwenties werden gemeten met behulp van de zijband techniek. De nmr spektra werden geïnterpreteerd met behulp van spin ontkoppeling en "spin tickling" en door vergelijking met spektra van bekende verbindingen. De vorm van de nmr absorpties worden aangegeven door de volgende afkortingen: s = singulet, d = doublet, t = triplet, k = kwartet, m = multiplet. De symbolen (d), (t) etc. betekenen niet altijd eerste orde doubletten of tripletten, maar betreffen soms duidelijk gescheiden doubletten of tripletten van multipletten. De symbolen H- α_3 , H- α_4 , H β , H- γ etc. zijn gebruikt om de verschillende aromatische protonen te onderscheiden naar hun specifieke chemische verschuiving (zie appendix).

De uv spektra werden gemeten op een Cary 15 of een Beckman DK2A uv spectrophotometer. Uv gegevens tussen vierkante haken hebben betrekking op buigpunten in de gemeten absorptiecurven. De smeltpunten zijn bepaald met een Leitz smeltpuntmikroskoop. De smeltpunten en kookpunten zijn niet gecorrigeerd. Bij kolomchromatografie werd gebruik gemaakt van aluminiumoxide (aktiviteit 1, neutraal, Merck) of silicagel (0.05-0.2 mm, Merck). Gaschromatografische analyses werden uitgevoerd met een Varian Aerograph 1200 gaschromatograaf, kolom SE 30, voorzien van een vlamionisatiedetektor.

De bestralingen werden uitgevoerd met een Philips HPK 125W hogedruk kwiklamp waarvoor een dompelapparatuur werd gebruikt, zoals beschreven is door Schonberg en Schenck⁸². Met deze apparatuur, waarvan de dompelbuis bestond uit een dubbelwandige kwartsvinger, kon ongeveer 300-350 ml worden bestraald. Indien een pyrexfilter werd gebruikt, is dit afzonderlijk vermeld. De spektrale verdeling van de hogedruk kwiklamp is een continuüm met in het ultraviolette gebied van het emissiespektrum maxima bij 254, 265, 280, 302, 313, 334 en 365 nm. Teneinde

te bestralen met licht van golflengten gelegen in een relatief nauwe band werden sommige bestralingen uitgevoerd in een Rayonet RPR-100 reactor, die uitgerust was met 254, 300 of 350 nm lampen. In sommige experimenten werden de bestralingen uitgevoerd in kwarts- of pyrex-buizen van 1000 ml die omringd waren door vier Sylvania F₈T₅ lampen, waarvan het maximum in het emissiespektrum ligt bij 360 nm.

2.7.2. Propargylaldehyden

Propynal (30) werd bereid door oxidatie van propargylalcohol met chroomtrioxide, zoals is beschreven door Sheenan en Gilmont²⁸.

But-2-yn-1-al (31) werd bereid uit crotonaldehyde, zoals is beschreven door Crombie, Harper en Smith²⁹. Bromering van crotonaldehyde met Br₂, direkt gevolgd door een dehydrobromering met kaliumacetaat gaf in 55% opbrengst α -broomcrotonaldehyde, kpt. 61-62°/14 mm (lit.²⁹ 57-59°/10 mm). Na van dit aldehyde een diethylacetaal te hebben gemaakt, opbrengst 65%, kpt. 82°/14 mm (lit.²⁹ 82-84°/10 mm), werd dit produkt behandeld met een 10% methanolische KOH oplossing. Na destillatie van het ruwe reaktiemengsel, waarbij de badtemperatuur niet boven de 135° mag stijgen vanwege snelle ontleding, werd het 1,1-diethoxybut-2-yn verkregen in 49% opbrengst, kpt. 65-68°/14 mm (lit.²⁹ 56-59°/9 mm). Hydrolyse van het diethylacetaal in een waterige oplossing van wijnsteenzuur onder stikstofatmosfeer gaf het but-2-yn-1-al in ongeveer 25% opbrengst, kpt. 105-110° (lit.²⁹ 105-108°); nmr (CCl₄) δ 2.10 (s, 3H CH₃), 9.20 (s, 1H CHO).

Bereiding van fenylpropargylaldehyde (33):

Fenylpropargylaldehydediethylacetaal (32) werd bereid uit fenylacetyleen en triethylorthoformiaat in 65% opbrengst, zoals is beschreven door Howk en Sauer³¹, kpt. 99-101°/0.5 mm; $n_D^{25} = 1.5153$ (lit.³¹ kpt. 99-100°/2 mm; $n_D^{25} = 1.5153-8$); nmr (CCl₄) δ 1.27 (t, 6H 2CH₃), 3.78 (k, 2H CH₂), 3.89 (k, 2H CH₂), 5.46 (s, 1H CH), 7.18-7.53 (m, 5H- ϕ).

Fenylpropargylaldehyde (33) werd bereid in 83% opbrengst door hydrolyse van het acetaal 32 in een oplossing van verdund zwavelzuur³⁰, kpt. 71-72°/1.0 mm; $n_D^{25} = 1.6014$ (lit.³⁰ kpt. 114-117°/17 mm; $n_D^{25} = 1.6032$); nmr (CCl₄) δ 7.29-7.74 (m, 5H- ϕ), 9.42 (s, 1H CHO).

Bereiding van 3,5-dimethylfenylpropargylaldehyde (38):

3,5-Dimethylacetofenon (34). A. Door een acetylering van p xyleen met acetylchloride en AlCl_3 werd het 2,5-dimethylacetofenon bereid in 79% opbrengst, zoals is beschreven door Nightingale en Hucker⁴⁶, kpt. 66°/1.3 mm, n_D^{20} - 1.5287 (lit.⁴⁶ 80 85°/4 mm, n_D^{20} - 1.5292). Dit keton (120 g, 0.8 mol) werd gemengd met AlCl_3 (220 g, 1.65 mol) waarbij een heftige warmteontwikkeling optrad - en gedurende 1,5 uur verhit bij 175°. Na afkoelen werd het donkerbruine reaktiemengsel voorzichtig uitgegoten in ijswater en geëxtraheerd met ether. De gekombineerde etherlagen werden gewassen met een 5% NaHCO_3 oplossing en vervolgens met water tot neutraal. Na drogen op MgSO_4 werd het oplosmiddel verwijderd en het residu in vacuo gedestilleerd. De fraktie met kookpunt 112-117°/15 mm, 108 g (90%), bevatte volgens een nmr analyse ongeveer 80% 3,5 dimethylacetofenon 34 en 20% 3,4-dimethylacetofenon. Door het mengsel enkele malen gefractioneerd te destilleren over een spinning band kolom kon het keton 34 in een zeer lage opbrengst nagenoeg zuiver verkregen worden.

B. Een oplossing van methyllithium in absolute ether, bereid uit lithium (16.7 g, 2.40 mol) en methyljodide (146.0 g, 1.03 mol), werd gedurende 1 uur langzaam toegedruppeld aan een suspensie van 3,5-dimethylbenzoezuur (45 g, 0.30 mol) in absolute ether (200 ml). Gedurende het toedruppelen sloeg er een volumineus wit neerslag neer (Li zout van het zuur), dat langzaam oploste wanneer het toevoegen van methyllithium werd voortgezet. Na 4 uur roeren werd het mengsel onder krachtig roeren in kleine porties uitgegoten in ijswater. De organische laag werd gescheiden van de waterlaag, gewassen met water tot neutraal en gedroogd op MgSO_4 . Na indampen van het oplosmiddel werd het residu gedestilleerd in vacuo, kpt. 78°/1.5 mm, opbrengst 40.5 g, 91% (lit.⁵¹, 122°/24 mm), nmr (CCl_4) δ 2.32 (s, 6H 2CH_3), 2.43 (s, 3H CH_3), 7.07 (s, 1H), 7.47 (s, 2H).

1-Chloor-1-(3,5-dimethylfenyl)ethyleen (35). Een oplossing van het keton 34 (91.4 g, 0.62 mol) in benzeen (200 ml) werd gedurende 45 minuten toegedruppeld aan een oplossing van fosforpentachloride (142 g, 0.68 mol) in benzeen (200 ml). Tijdens het toevoegen werd de temperatuur van het reaktiemengsel op 60-70° gehouden. Vervolgens werd het mengsel 4 uur gekookt. Na afkoelen werd het reaktiemengsel uitgegoten in ijswater en geëxtraheerd met benzeen. De gekombineerde benzeenlagen werden gewassen met een 5% NaHCO_3 oplossing en vervolgens met water tot neutraal. Na drogen op MgSO_4 werd het oplosmiddel verwijderd. Destillatie van het residu onder verminderde druk gaf het 1 chloor-1 (3,5-dimethylfenyl)-ethyleen 35 in 69% (71 g) opbrengst, kpt. 107-109°/16 mm, nmr (CCl_4)

δ 2.00 (s, 6H 2CH₃), 5.41 (s, 1H vinyl), 5.67 (s, 1H vinyl), 6.86 (s, 1H), 7.20 (s, 2H).

3,5-Dimethylfenylacetyleen (36). Een oplossing van het vinylchloride 35 (71 g, 0.43 mol) in absolute ether (150 ml) werd langzaam toegevoegd aan een oplossing van natriumamide in vloeibare ammoniak, bereid uit natrium (55 g, 2.40 mol), 0.5 g ijzer (III) nitraat en vloeibare ammoniak (ca. 500 ml). Na 3 uur roeren bij -70° werd de oplossing ge-neutraliseerd met ammoniumchloride. Na verdampen van het oplosmiddel werd aan de overgebleven brij water toegevoegd en de waterlaag werd geextraheerd met ether. De etherextrakten werden gewassen met water tot neutraal en gedroogd op MgSO₄. Na indampen van de etherische oplossing werd het donkergele residu onder verminderde druk gedestilleerd over een spinning band kolom, kpt. 75-77°/14 mm, opbrengst 40 g, 72%; nmr (CCl₄) δ 2.26 (s, 6H 2CH₃), 2.84 (s, 1H CH), 6.92 (s, 1H), 7.09 (s, 2H).

3,5-Dimethylfenylpropargylaldehydediethylacetaal (37) werd bereid uit het acetyleen 36. Dezelfde werkwijze als voor de bereiding van het acetaal 32 werd gebruikt. Opbrengst 58%, kpt. 119°/0.5 mm; nmr (CCl₄) δ 1.23 (t, 6H 2CH₃), 2.26 (s, 6H 2CH₃), 3.57 (k, 2H CH₂), 3.66 (k, 2H CH₂), 5.29 (s, 1H CH), 6.82 (s, 1H), 6.99 (s, 2H).

3,5-Dimethylfenylpropargylaldehyde (38) werd bereid uit het acetaal 37. Dezelfde werkwijze werd gebruikt als voor de bereiding van het aldehyde 33. Opbrengst 90%, kpt. 111°/2.5 mm; nmr (CCl₄) δ 2.30 (s, 6H 2CH₃), 7.23 (s, 1H), 7.14 (s, 2H), 3.31 (s, 1H CHO).

Bereiding van α -naftylpropargylaldehyde (49):

1-Chloor-1-(α -naftyl)ethyleen (39) werd bereid uit α -naftylmethylketon⁵⁵ en fosforpentachloride. Dezelfde werkwijze als voor de bereiding van het vinylchloride 35 werd gebruikt. Opbrengst 77%, kpt. 111-113°/1.3 mm (lit.³² 113-114°/3 mm), nmr (CCl₄, HMDS_{ext}) δ 5.54 (s, 1H vinyl), 5.87 (s, 1H vinyl), 7.16-7.24 (m, 6H), 8.28 (m, 1H-a).

α -Naftylacetyleen (40). A. Dezelfde werkwijze als voor de bereiding van het acetyleen 36 werd gebruikt uitgaande van het chloride 39. Opbrengst 73%, kpt. 82-85°/0.6 mm (lit.³² 76-77°/3.1 mm); nmr (CCl₄, HMDS_{ext}) δ 3.43 (s, 1H CH), 7.16-7.86 (m, 6H), 8.41 (m, 1H-a).

B. Een oplossing van 1-chloor-1-(α -naftyl)ethyleen 39 (55.7 g,

0.29 mol) in 20% methanolische KOH oplossing (500 ml) werd gedurende 2 dagen gekookt. Na afkoelen werd water (800 ml) toegevoegd en de oplossing geëxtraheerd met ether. De etherextrakten werden met water gewassen tot neutraal en gedroogd op MgSO_4 . Het oplosmiddel werd verwijderd en het residu gedestilleerd in vacuo, kpt. $117-121^\circ/5-6$ mm (lit.³² $76-77^\circ/0.1$ mm), opbrengst 16.7 g, 36%. Deze verbinding was identiek aan het onder A. verkregen produkt. Tevens werd een produkt geïsoleerd, dat geïdentificeerd werd als 1-(α -naftyl)-2-methoxyethyleen, kpt. $170^\circ/9$ mm, opbrengst 17.9 g, 33%, nmr (CCl_4 , HMDS_{ext}) δ 5.99 en 6.22 (AB, 2H ethyleen, $J_{\text{AB}} = 12$ Hz), 3.70 (s, 3H OCH_3) 7.32-8.02 (m, 6H), 8.18 (m, 1H- α). Volgens Leroy⁵³ ontstond bij deze reactie in ethanol 1-(α -naftyl)-1-ethoxyethyleen.

α -Naftylpropargylaldehydediethylacetaal (41) werd bereid uit het acetyleen 40. Dezelfde werkwijze werd gebruikt als voor de bereiding van het acetaal 32. Opbrengst 55%, kpt. $150-152^\circ/0.8$ mm, nmr (CCl_4) 1.23 (t, 6H 2CH_3), 3.68 (k, 2H CH_2), 3.78 (k, 2H CH_2), 5.49 (s, 1H CH), 7.19-8.00 (m, 6H), 8.30 (m, 1H α).

α -Naftylpropargylaldehyde (42). Een oplossing van het acetaal 41 werd onder roeren gedurende 1 uur verhit in een 15% H_2SO_4 oplossing. Aangezien het ontstane aldehyde niet vluchtig bleek te zijn met stoom, werd de oplossing na afkoelen geëxtraheerd met ether. De gekombineerde etherextrakten werden gewassen met een 5% NaHCO_3 oplossing en vervolgens met water tot neutraal. Na drogen op MgSO_4 werd het oplosmiddel afgedestilleerd. Het residu, dat ongeveer 80% α -naftylpropargylaldehyde 42 bevatte, kon niet in vacuo worden gedestilleerd vanwege snelle polymerisatie bij hoge temperatuur. Het aldehyde werd daarom gezuiverd door kolomchromatografie over silicagel met benzeen/pentane (1/1) als eluens en werd verkregen als een olie (lit.^{32,52} smpt. $20.5-21.5^\circ$, kpt. $85-86^\circ/0.5$ mm), nmr (CCl_4) δ 7.03-7.86 (m, 6H), 8.14 (m, 1H- α), 9.39 (s, 1H CHO).

2.7.3. Arylmethylbromides en arylmethyltrifenyfosfoniumbromides

Als uitgangsstoffen voor de arylmethylbromides werden de volgende verbindingen gesynthetiseerd

1-Broom-2-methylnaftaleen (43) werd verkregen door bromering van 2-methylnaftaleen met Br_2 in CS_2 , zoals is beschreven door Newman en Kosak⁵⁴, kpt. $125-127^\circ/2.5$ mm (lit.⁵⁴ $117-118^\circ/2$ mm).

7-Methyl-1-fenylnaftaleen (44) werd bereid uit 7-methyl- α -tetalon, zoals is beschreven door Bonnier en Rinaudo⁸³. Het produkt van de Grignard reaktie van fenylmagnesiumbromide en 7-methyl α -tetalon werd gedehydrateerd met mierzuur. Het gevormde 7-methyl-1 fenyl-3,4-dihydronaftaleen werd gedehydrogeneerd met 2,3 dichloor-5,6-dicyaanichinon in kokende benzeen gedurende 2 dagen. Na verwijdering van het oplosmiddel werd het reaktiemengsel gezuiverd door kolomchromatografie over silicagel met als eluens hexaan.

3-Methylfenantreen (45) werd bereid door fotodehydrocyclisering van 4 methylstilbeen (smpt. 168⁰, trans) in benzeen met een hogedruk kwiklamp en een pyrexfilter in 70% opbrengst, zoals is beschreven door Wood en Mallory⁵⁶, smpt. 62-63⁰ (lit.⁵⁶ 62-63⁰).

1-Fenyl-9-Methylfenantreen (88) werd bereid door bestraling van 1-(4 methyl 1-naftyl) 4-fenylbutenyn 8, zoals is beschreven in hoofdstuk 3.

2-Methylbenzo[a]fenantreen (46) werd bereid door fotodehydrocyclisering van 1-(β -naftyl)-2 (p-tolyl)ethyleen (smpt. 186⁰, trans) in benzeen met een hogedruk kwiklamp en een pyrexfilter in 70% opbrengst, zoals is beschreven door Laarhoven en Veldhuis⁵⁷, smpt. 82-83⁰ (lit.⁵⁷ 79-81⁰).

1-Carboxymethyl-4-methylnaftaleen (47). 1-Methyl-4-broomnaftaleen, bereid⁵⁸ door bromering van 1 methylnaftaleen met Br₂ in CS₂ in 73% opbrengst, kpt. 105-107⁰/0.5 mm (lit.⁵⁸ 162-164⁰/12 mm) werd omgezet in 1-(4 methyl)naftoezuur, zoals beschreven is voor de bereiding van α naftoezuur⁵⁹, smpt. 173⁰ (lit.⁵⁸ 175⁰). Verestering van het aldus verkregen zuur met methanol en zwavelzuur gaf in hoge opbrengst het 1 carboxymethyl-4-methylnaftaleen 47, kpt. 137-139⁰/1.7 mm (lit.⁵⁸ 192-194⁰/12 mm).

Algemene bereiding van arylmethylbromides met behulp van N-broom-succinimide (NBS). Arylmethylbromides werden bereid door reaktie van monomethyl gesubstitueerde aromaten met NBS in tetra²⁷ onder invloed van licht, warmte en de radikaalinitiator dibenzoylperoxide. De opbrengsten varieerden van 70-90%. Fysische konstanten van enige aldus bereide arylmethylbromides zijn gegeven in tabel 2.3. In enkele gevallen werd het verkregen bromide zonder zuivering omgezet in het tri-fenylfosfoniumbromide.

TABEL 2.3 FYSISCHE KONSTANTEN VAN DE ARYLMETHYLHALIDES EN DE ARYLMETHYLTRIFENYLFOSFONIUMHALIDES

R	RCH ₂ Br			RCH ₂ P [⊕] (C ₆ H ₅) ₃ Br [⊖]		
	No.	smpt. of kpt/mm °C		No.	smpt. °C	
		gevonden	literatuur		gevonden	literatuur
2-naftyl	48	56	56 78	63	247-248	248-251 ⁷²
fenyl	49			64	285-290	277-279 ⁷³
p-methoxyfenyl	50	106/2.5	104/1.5 ⁷⁶	65	236-238	236-238 ⁷⁵
3,5-dimethylfenyl	51	39	40 60	66	317-321	
1-naftyl	52	118/0.6	175/10 77	67	286-288	
1-(2-methylnaftyl)*	53	61-63	62-64 61	68	283-285	
1-(4-methylnaftyl)	54	84-85	85 62	69	238-241	
2-(1-broomnaftyl)	55	106-108	107-108 ⁵⁴	70	228-248	
7-(1-fenylnaftyl)	56	-		71	278-281	
3-fenantryl	57	116-117	117.5 74	72	295-298	291-292 ⁶³
9-(1-fenylfenantryl)	58	140-141		73	257-261	
2-benzo[c]fenantryl	59	-		74	320-321	320-321 ⁵⁷
1-(4-carbomethoxynaftyl)	60	-		75	220-232	
6-(2,4-dimethylfenantryl)	61	100-102		76	-	
9-[1-(3,5-dimethylfenyl)- -fenantryl]	62	172-174		77	-	

* chloride i.p.v. bromide

3,5-Dimethylbenzylbromide (51) werd bereid door bromering van mesityleen met Br_2 bij 140° onder invloed van licht, zoals is beschreven door Weiler⁶⁰, kpt. $80-82^\circ/2.5$ mm, smpt. 39° (lit.⁶⁰ kpt. $112^\circ/15$ mm, smpt. 40°).

1-Chloormethyl-2-methylnaftaleen (53) werd bereid door chloormethylering van 2-methylnaftaleen, zoals is beschreven door Arnold, Buckley en Richter⁶¹, kpt. $132-134^\circ/2$ mm, smpt. $61-63^\circ$ (lit.⁶¹ kpt. $140-144^\circ/4$ mm, smpt. $62-64^\circ$).

1-Broommethyl-4-methylnaftaleen (54) werd bereid door broommethylering van 1-methylnaftaleen, zoals is beschreven door Lock en Schneider⁶², kpt. $136^\circ/1$ mm, smpt. $84-85^\circ$ (lit.⁶² kpt. $130-140^\circ/1$ mm, smpt. 85°).

Bereiding van 2,4-dimethyl-6-broommethylfenantreen (61)

3,5-Dimethyl-4'-carboxymethylstilbeen (78). Aan een oplossing van 3,5-dimethylbenzyltrifenylfosfoniumbromide 51 (12.6 g, 27.4 mmol) en 4-carboxymethylbenzaldehyde⁷¹ (4.5 g, 27.4 mmol) in methanol (50 ml) werd NaOCH_3 toegevoegd in kleine porties. Na 16 uur werd nagenoeg zuiver trans-78 afgefiltreerd. Na indampen van het filtraat werd water toegevoegd en geëxtraheerd met benzeen. De gekombineerde benzeenlagen werden gewassen met water tot neutraal en gedroogd op MgSO_4 . Na verwijdering van het oplosmiddel werd het residu gezuiverd door kolomchromatografie over silicagel. Zuivere cis isomeer werd verkregen met hexaan/benzeen (7/3) als eluens. Totaal opbrengst cis en trans isomeer 5.56 g, 76%. Cis olie, uv max (CH_3OH) 238 nm ($\log \epsilon$ 4.21), 297 (4.05), nmr (CS_2) δ 2.13 (s, 6H 2CH_3), 3.72 (s, 3H OCH_3), 6.43 en 6.53 (AB, 2H ethyleen, J_{AB} 12.4 Hz), 6.72 (s, 3H), 7.18 en 7.73 (AB, 4H, J_{AB} 8.3 Hz).

Trans smpt. $105-107^\circ$ (na kristallisatie uit $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), uv max (CH_3OH) 232.5 ($\log \epsilon$ 4.11), 2.35 (4.10), [248 (3.86)], 3.24 (4.59), nmr (CS_2) δ 2.17 (s, 6H 2CH_3), 3.78 (s, 3H OCH_3), 6.79 (s, 1H), 6.97 (s, 2H ethyleen), 6.99 (s, 2H), 7.39 en 7.85 (AB, 4H, J_{AB} 8.5 Hz). Analyse, gevonden C, 80.97, H, 6.76, berekend voor $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_2$ C, 81.17, H, 6.81%.

2,4-Dimethyl-6-carboxymethylfenantreen (79). Een cis-trans mengsel van 78 (1.7 g, 6.4 mmol) en jodium (0.3 g, 1.18 mmol) werd opgelost in benzeen (5 l) en de oplossing werd gedurende 16 uur bestraald met een hogedruk kwiklamp. Er werd zolang bestraald totdat alle uitgangsstof verdwenen was, daar anders moeilijkheden optraden bij het zuiveren.

Benzeen werd verwijderd en het residu werd gezuiverd over een kolom van silicagel, voorzien van een laagje Al_2O_3 om het jodium te absorberen. Het gewenste produkt 79 werd geelueerd met benzeen/hexaan (3/2) en gekristalliseerd uit methanol in 68% opbrengst (1.15 g), smpt. $105-107^\circ$, uv max (CH_3OH) 213 nm ($\log \epsilon$ 4.23), 231 (4.49), [240 (4.55)], 2.51 (4.70), 255.5 (4.69), [277 (4.10)], 309 (4.13), 317 (4.16), [340 (3.37)], 359 (2.70); nmr (CS_2) δ 2.43 (s, 3H CH_3), 3.02 (s, 3H CH_3), 3.86 (s, 3H OCH_3), 7.20 (s, H_3), 7.37 (s, H_1), 7.52 (s, H_9 en H_{10}), 7.70 en 7.79 (AB, H_7 en H_8 , $J_{\text{AB}} = 8.3$ Hz), 9.44 (s, H_5). Analyse, ge vonden C, 81.57, H, 6.04, berekend voor $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_2$ C, 81.79, H, 6.10%.

2,4-Dimethyl-6-hydroxymethylfenantreen (80). Aan een suspensie van LiAlH_4 (2.4 g, 64 mmol) in absolute ether werd een oplossing van de ester 79 (5.4 g, 20 mmol) in absolute ether (100 ml) langzaam toegevoegd. Het reactiemengsel werd gedurende 3 uur gekookt en vervolgens nog 16 uur bij kamertemperatuur geroerd. Daarna werd voorzichtig water toegevoegd, geneutraliseerd met verdund H_2SO_4 en geextraheerd met ether. De etherlaag werd gewassen met 5% NaHCO_3 oplossing en water en daarna gedroogd op MgSO_4 . Indampen van de etherische oplossing gaf de alcohol 80 in kwantitatieve opbrengst. Door kristallisatie uit methanol werd een analytisch zuiver produkt verkregen, smpt. $145.5-147.5^\circ$, uv max (CH_3OH) 227 nm ($\log \epsilon$ 4.29), 254 (4.92), 279 (4.07), 289.5 (4.04), 301.5 (4.13), 320 (2.57), 336 (2.66), 345 (2.45), 352 (2.59), nmr (CDCl_3) δ 1.81 (s, 1H OH), 2.52 (s, 3H CH_3), 3.11 (s, 3H CH_3), 4.91 (s, 2H CH_2), 7.32 (s, H_3), 7.54 (s, H_1), 7.66 (s, H_9 en H_{10}), 7.54 en 7.86 (AB, H_7 en H_8 , $J_{\text{AB}} = 8.3$ Hz), 8.85 (s, H_5).

2,4-Dimethyl-6-broommethylfenantreen (61). Een oplossing van het carbinol 80 (4.7 g, 19.6 mmol) in benzeen (1200 ml), waaraan MgSO_4 is toegevoegd, werd verzadigd met waterstofbromide. Na 20 uur werd het reactiemengsel uitgeschud met een 5% NaHCO_3 oplossing, gewassen met water tot neutraal en gedroogd op MgSO_4 . Na verwijdering van het oplosmiddel bleef een lichtgele olie achter, die na oplossen in tetra kristalliseerde in witte naalden, opbrengst 5.5 g (88%), smpt. $100-102^\circ$.

1-(3,5-Dimethylfenyl)-9-broommethylfenantreen (62) werd bereid door behandeling van 1-(3,5-dimethylfenyl)-9-hydroxymethylfenantreen 89 (zie hoofdstuk 3) met een verzadigde oplossing van waterstofbromide in benzeen. Dezelfde werkwijze als voor de bereiding van het bromide 61 werd gebruikt. Een analytisch zuiver produkt werd verkregen door kristallisatie uit tetra, opbrengst 93%, smpt. $172-174^\circ$.

Arylmethyltrifenylfosfoniumbromides. Een mengsel bestaande uit broom-methylaromaat (0.01 mol), trifenylfosfine (0.01 mol) en xyleen (200 ml) werd gedurende 4 uur gekookt. Na afkoelen werd het ontstane neerslag afgefiltreerd en gewassen met hexaan of absolute ether. Het ruwe zout werd gedroogd aan de lucht en zonder zuivering gebruikt voor de Wittig synthese. Fysische konstanten van de trifenylfosfoniumzouten zijn vermeld in tabel 2.3.

2.7.4. 1,4-Diarylbut-1-en-3-yne

Alle 1,4-diarylbutenyne werden op gelijke wijze gesynthetiseerd. De werkwijze is hier voor een geval (1-(α -naftyl)-4-fenylbutenyne (6)) uitvoerig beschreven. Ook enige afwijkende procedures zijn hieronder vermeld. Alle fysische en spektroskopische gegevens zijn vermeld in tabel 2.1 en 2.2.

Aan een oplossing van α -naftylmethyltrifenylfosfoniumbromide 52 (9.66 g, 0.02 mol) en fenylpropargylaldehyde 33 (2.6 g, 0.02 mol) in methanol (80 ml) werd onder krachtig roeren een oplossing van vers bereid natriummethoxide (2.16 g, 0.04 mol) in methanol (20 ml) toegevoegd. Het geel-oranje kleurige reaktiemengsel werd binnen enkele minuten troebel. Na 16 uur werd een cis-trans mengsel van het butenyne 6 afgefiltreerd. Na indampen van het filtraat werd water toegevoegd en geëxtraheerd met benzeen. De benzeenextracten werden gewassen met water en gedroogd op $MgSO_4$. Na verwijdering van het oplosmiddel werd een lichtgele olie verkregen, die gezuiverd werd door kolomchromatografie over silicagel. Elutie met hexaan gaf een voorloop van α -methylnaftaleen. Elutie met benzeen/hexaan (9/1) gaf enkele frakties vrijwel zuivere cis isomeer 6a. De zuiverheid van de frakties werd gevolgd met nmr spektroskopie. Wanneer de cis isomeer met meer dan 25% gemengd was met de trans isomeer 6b, dan werd geëluëerd met hexaan/benzeen (3/1). Analytisch zuivere cis isomeer 6a werd verkregen door kolomchromatografie over Al_2O_3 met als eluens hexaan/benzeen (9/1) en kristallisatie uit methanol, smpt. 85-86°. Analytisch zuiver trans produkt werd verkregen door kolomchromatografie van het neerslag over Al_2O_3 en kristallisatie uit methanol, smpt. 112-113°. Totaal opbrengst 4.3 g, 85%.

In het geval dimethylformamide als oplosmiddel werd gebruikt, ontstond geen neerslag van het butenyne. Na afloop van de reactie werd daarom dezelfde werkwijze gebruikt als hierboven beschreven is voor het filtraat. Pogingen om het ylide van 2-methyl-1-naftylmethyltrifenylfosfoniumchloride 53 te vormen in een alcoholische oplossing met $NaOCH_3$ als base hadden nauwelijks succes. Beter resultaten werden

verkregen in dimethylformamide met $\text{KOC}(\text{CH}_3)_3$ als base en in absolute ether met *n*-butyllithium als base.

Trans-1-(4-hydroxymethyl-1-naftyl)-4-(3,5-dimethylfenyl)but-1-en-3-yn (19) werd bereid door reductie van de *trans* ester 18 met LiAlH_4 , zoals is beschreven voor de alcohol 80. Het ruwe carbinol werd verkregen in 83% opbrengst, smpt. 133-134.5° (na kristallisatie uit methanol). Spektroskopische gegevens zijn opgenomen in tabel 2.1 en 2.2.

Bereiding van 1-(α -naftyl)-2-fenylethynylcyclohexeen (24)

2-(α -Naftyl)cyclohexanon (81) werd bereid door een oplossing van 2-chloorcyclohexanon⁶⁴ (27.8 g, 0.21 mol) in absolute ether (75 ml) langzaam toe te voegen aan het Grignard reagens α -naftylmagnesiumbromide, bereid uit Mg (5.1 g, 0.21 mol) en α -broomnaftaleen (43.5 g, 0.21 mol), zoals is beschreven door Newman⁶⁵ voor de bereiding van 2-fenylcyclohexanon. Destillatie in vacuo van het ruwe keton gaf een viskeuze kleurloze olie, die na oplossen in methanol/petroleum ether 60-80° kristalliseerde in witte naalden, opbrengst 62%, kpt. 164-168°/0.6 mm, smpt. 82-83°, m/e 224 (M^+ , 100%), 196 ($\text{M}^+ - 28$, 20%), $\text{ir } \nu_{\text{KBr}}^{\text{max}}$ 1700 cm^{-1} , nmr (CCl_4 , HMDS_{ext}) δ 1.78-2.78 (m, 8H), 4.26-4.50 (m, 1H), 7.34-7.68 (m, 4H β), 7.70-8.04 (m, 3H- α).

1-(α -Naftyl)-2-fenylethynylcyclohexeen (24). Een oplossing van fenyllithium, bereid uit broombenzeen (13.7 g, 87 mmol) en lithium (1.25 g, 178 mmol) in absolute ether (100 ml), werd voorzichtig toegedruppeld⁶⁶ aan een goed geroerde oplossing van fenylacetyleen (8.4 g, 82 mmol) in absolute ether (75 ml). Het reactiemengsel werd 1 uur gekookt. Na afkoelen werd voorzichtig een oplossing van 2-(α -naftyl)cyclohexanon 81 (16.3 g, 73 mmol) in absolute ether (200 ml) toegevoegd. Vervolgens werd het reactiemengsel 3 uur gekookt. Na afkoelen tot kamertemperatuur werd water toegevoegd, geneutraliseerd met verdund zoutzuur en geëxtraheerd met ether. Na drogen van de etherextrakten op MgSO_4 werd het oplosmiddel verwijderd en het ruwe carbinol werd gedurende 24 uur geschud met 90% HCOOH . Het reactiemengsel werd ingedampt waarna water werd toegevoegd. Na extractie van de oplossing met benzeen werd de organische laag gewassen met een 5% NaHCO_3 oplossing en vervolgens met water tot neutraal. Na drogen op MgSO_4 werd het oplosmiddel verwijderd en het residu werd gezuiverd door kolomchromatografie over Al_2O_3 , elutie met pentaan/benzeen (16/1). Deze procedure moest enkele malen worden herhaald om het verwachte enyn 24 te scheiden van de bij-

produkten, zoals 6-(α -naftyl)-1-fenylethynylcyclohexeen. Een analytisch zuiver produkt 24 werd verkregen door herhaalde kristallisatie uit methanol, smpt. 75-77°. De spektroskopische gegevens zijn opgenomen in tabel 2.1 en 2.2.

1-(α -Naftyl)-4-fenyl-1,3-butadien (27) werd bereid in 75% opbrengst door een Wittig reactie van het fosfoniumzout 52 en kaneelaldehyde in methanol met NaOCH₃ als base. Bij het opwerken is dezelfde werkwijze gebruikt als beschreven is voor de 1,4-diarylbutenynen (vide supra). Cis, trans-27a smpt. 46-48° na kristallisatie uit methanol, m/e 256, uv max (CH₃OH) 214 nm (log ϵ 4.78), [230 (4.46)], [275 (4.33)], 282 (4.40), [305 (4.30)], 316 (4.35), 324 (4.36). Trans, trans-27b smpt. 108-109° na kristallisatie uit n butanol (lit.⁶⁷ 109°), m/e 256, uv max (CH₃OH) 209 nm (log ϵ 4.75), 237 (4.43), 276.5 (4.15), 286 (4.20), 340 (4.59), 351 (4.59), [370 (4.35)].

1-(β -Naftyl)-4-fenyl-1,3-butadien (26) werd bereid in 70% opbrengst door een Wittig reactie van het fosfoniumzout 48 en kaneelaldehyde in methanol met NaOCH₃ als base. Bij het opwerken is dezelfde werkwijze gebruikt als beschreven is voor de 1,4-diarylbutenynen (vide supra). Cis, trans-26a smpt. 79-80° na kristallisatie uit methanol (lit.⁶⁸ 77.4-78.9°), m/e 256, uv max (CH₃OH) 241 nm (log ϵ 4.54), [270 (4.15)], [280 (4.32)], 290 (4.37), 327 (4.50). Trans, trans-26b smpt. 186.5-187° na kristallisatie uit ethylacetaat (lit.^{68,69} 172°, 187°), m/e 256, uv max (CH₃OH) 240 nm (log ϵ 4.27), 258 (3.82), [271 (4.06)], 280 (4.33), 291 (4.43), 324 (4.69), 339 (4.82), 357 (4.70).

Cis, trans-1,2-dijood-1-(α -naftyl)-4-(β -naftyl)-1,3-butadien (25) werd verkregen door behandeling van 1-(β -naftyl)-4-(α -naftyl)but-1-en-3-yn 17 met een overmaat jodium in kokende xyleen, smpt. 157-159° na kristallisatie uit ethanol, m/e 510, nmr (CS₂) δ 7.05 en 7.20 (deel van een AB-patroon, 1H ethyleen, J_{AB} = 15 Hz), 7.21-7.57 (m, 7H), 7.62-7.90 (m, 8H).

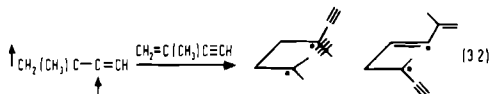
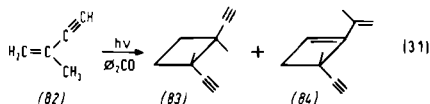
FOTOCHEMISCHE REAKTIES DIE OPTREDEN BIJ DE BESTRALING VAN
1,4-DIARYLBUT-1-EN-3-YNEN

3.1. INLEIDING

Bij acetyleenverbindingen, waarvan de drievoudige band gekonjugeerd is met een ethyleenband of een arylgroep, zijn tal van fotochemische reacties waargenomen, zoals fotoisomerisaties, fotoaddities en intramoleculaire ringsluitingsreacties.

Bij de bestraling van enynverbindingen treedt cis-trans isomerisatie op⁸⁴⁻⁹¹. Deze isomerisatie kan behalve door directe bestraling ook tot stand komen door een gesensibiliseerde fotoreactie⁹¹.

Hammond⁹² heeft aangetoond dat bij de gesensibiliseerde fotodimerisatie van 2-methylbutenyn 82 zowel de dubbele als de drievoudige binding opgenomen kan worden in de nieuw-gevormde ringsystemen (schema 3.1). Kwiatkowski⁹¹ heeft naast het trans cyclobutaan 83 waarschijnlijk ook de cis isomeer geïsoleerd. De vorming van de cyclobutaan- en cyclobuteenderivaten wordt verklaard door twee biradikaal intermediairen te postuleren (schema 3.2). Ofschoon 3-isopropenyl-1-methylbenzeen niet wordt waargenomen bij de fotochemische experimenten, blijkt dit wel het hoofdproduct te zijn in de thermische dimerisatie⁹² van 82. Thermisch blijken eveneens niet cyclische dimeren te worden gevormd⁹³. Ook van verschillende andere butenynen zijn thermische dimerisaties bekend⁹³⁻⁹⁵.



Dimerisatie is ook waargenomen bij de bestraling van fenylacetyleen⁹⁶, difenylacetyleen⁹⁷⁻⁹⁹ en verschillende gesubstitueerde 1,2-bis-(ethynyl)benzenen^{100-106,109}. Intramoleculaire fotocycliseringsreacties, waarbij een driedubbele band betrokken is, zijn nauwelijks bekend. De vorming van monomere cycliseringsprodukten is aangetoond bij de bestraling van 1,8-bis-(fenylethynyl)naftaleen^{101,110,111} en 2,2'-bis-(fenylethynyl)bifenyl^{101,107,108}. Ofschoon geen exacte gegevens bekend zijn of deze reacties verlopen vanuit de aangeslagen singulet-toestand of vanuit de triplet-toestand, wordt algemeen aangenomen dat de fotolyses homolytisch^{108,110,112} verlopen en vanuit de triplet-toestand.

Door Templeton⁹⁸ is fenantreen geïsoleerd bij bestraling van difenylacetyleen in ethanol onder nauwkeurig gedefinieerde condities. Kaplan¹¹³ vermeldt, dat cis-1,3-hexadien-5-yn in de dampfase met licht van 253.7 nm niet alleen cis-trans isomerisatie vertoont, maar ook cycliseert tot benzeen en fulveen. Benzeen ontstaat ook thermisch uit cis-1,3-hexadien-5-yn door pyrolyse boven 274° bij 35-70 mm Hg in de dampfase¹¹⁴.

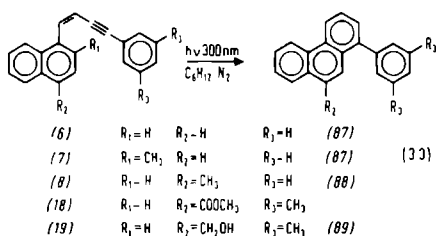
Op grond van deze gegevens is het moeilijk voor een bepaalde enynverbinding te voorspellen, welke van de hierboven beschreven reacties plaats zullen vinden. Teneinde een dieper inzicht te verkrijgen in de fotochemie van diarylbutenyne zijn een aantal van deze verbindingen gesynthetiseerd (hoofdstuk 2) en bestraald. In dit hoofdstuk worden de resultaten van de bestralingsexperimenten beschreven.

Bij de bestraling van 1,4-diarylbutenyne blijkt ringsluiting op te treden. De aard van de fotoprodukten varieert sterk bij wisselende reactieomstandigheden. Zo wordt in aanwezigheid van jodium een ander produkt verkregen dan wanneer geen jodium wordt toegevoegd. Slechts enkele van de bereide fotocycliseringsprodukten zijn bekend, namelijk 1-fenyl-, 1-(α -naftyl)-, 4-fenyl- en 4-(α -naftyl)fenantreen (resp. 87, 99, 94 en 100). De structuur van de nog niet eerder beschreven produkten kan duidelijk vastgesteld worden aan de hand van de verschillende spectroscopische eigenschappen, zoals de uv en nmr spektra. In de paragrafen 3.3. en 3.4. wordt daaraan enige aandacht besteed.

3.2. RESULTATEN

3.2.1. Fotocyclisering in afwezigheid van jodium

Bij bestraling van een zuurstofvrij gemaakte oplossing van 1-(α -nafyl)-4-fenylbutenyne **6** in hexaan ($5 \cdot 10^{-4}$ molair) onder N_2 -atmosfeer gedurende 14-16 uur bij 300 nm in een Rayonet reactor werd na scheiding met behulp van kolomchromatografie over Al_2O_3 een verbinding geïsoleerd in 55% opbrengst met dezelfde brutoformule als **6** (m/e 254, $C_{20}H_{14}$). Het uv spectrum vertoonde absorpties bij λ_{max} 256 nm (ϵ 55.900), 284 (13.700), 298 (14.300), 333 (360) en 350 (270), die karakteristiek zijn voor een fenantreenderivaat. Het bestralingsproduct bleek identiek te zijn aan een produkt, dat verkregen werd bij de bestraling van 1-(α -nafyl)-4-fenylbutadien **27** en dat geïdentificeerd¹¹⁵ werd als 1-fenylfenantreen **87** (schema 3.3).

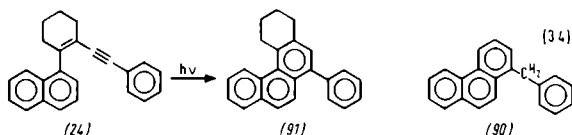


Ook het nmr spectrum, met onder meer een twee-proton multiplet bij laag veld (H_4 en H_5 , δ 8.59 ppm) en een breed multiplet, toegerekend aan het AA'BB'C type spinsysteem van de fenylgroep (δ 7.40 ppm), bleek identiek te zijn¹¹⁶ aan dat van 1-fenylfenantreen **87**. Wanneer de oplossing niet zuurstofvrij gemaakt was, dan verliep de fotocyclisering ongeveer tweemaal zo snel als onder anaerobe omstandigheden. In een niet zuurstofvrije oplossing van benzeen daarentegen verliep de cyclisering beduidend langzamer dan in hexaan of methanol.

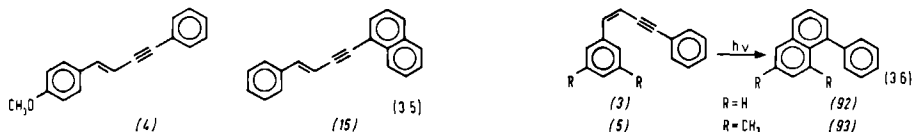
Bestraling van de methylderivaten **8** en **19** onder dezelfde omstandigheden als gebruikt voor de fotocyclisering van **6** gaf de fenantrenen **88** resp. **89** in 55 en 65% opbrengst. Bij bestraling van het enyn **7** evenwel trad eliminatie op van de methylgroep. Alleen **87** kon worden geïsoleerd. Door middel van spektroskopische

technieken en dunnelaagchromatografie kon geen enkel cycliseringsproduct worden aangetoond, waarbij een verhuizing was opgetreden van de methylgroep. Bij bestraling van deze verbinding werden echter naast 87 ook sporen gevonden van 2-benzylfenantreen 90.

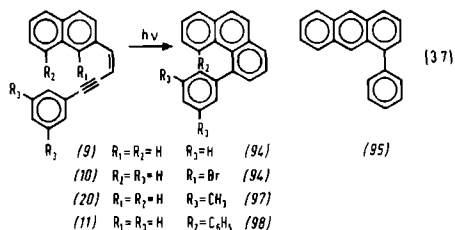
De ringsluiting bleek niet te worden belemmerd, wanneer de olefinische protonen vervangen werden door alkylgroepen. Bestraling van 1-(α -naftyl)-2-fenylethynylcyclohexeen 24 gaf in 45% opbrengst het tetrahydrobenzo[*c*]fenantreen 91 (schema 3.4).



Pogingen om 1-(4-carboxymethyl-1-naftyl)-4-(3,5-dimethylfenyl)butenyyn 18 te fotocycliseren resulteerden in cis-trans isomerisatie en ontleding, ook indien onder andere omstandigheden (oplosmiddel, golflengte) werd bestraald. Eveneens werd alleen cis-trans isomerisatie waargenomen bij de fotolyse van de enynen 3, 4 en 15, die een fenylsubstituent bevatten op C₁ van het butenyynsysteem (schema 3.5). Bestraling van 4 en 15 met een hogedruk kwiklamp gedurende 30 uur gaf hetzelfde resultaat. Onder deze omstandigheden werd in het reactiemengsel van 3 echter wel in 2% opbrengst het verwachte cycliseringsproduct 1-fenylnaftaleen 92 aangetoond. Vervanging van de fenylgroep op C₁ in 3 door een 3,5-dimethylfenylgroep, zoals in 5, deed de reaktiesnelheid aanzienlijk toenemen. Na bestraling van 5 met een hogedruk kwiklamp gedurende 20 uur werd het fotoproduct 93 geïsoleerd in 44% opbrengst (schema 3.6).

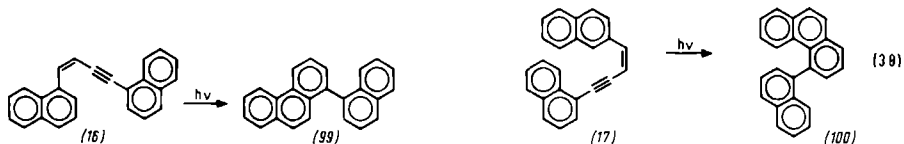


Dit suggereerde dat waarschijnlijk de elektronenverdeling in de relevante ring van beslissend belang was voor de cyclisering. Deze veronderstelling werd bevestigd door de fotocyclisering van 1-(β -naftyl)-4-fenylbutenyn **9** in hexaan bij 300 nm. In principe zouden er door ringsluiting tussen C_4 van het butenyn-systeem en de naftaleengroep op C_1 twee cycliseringsprodukten kunnen ontstaan, namelijk 4-fenylfenantreen **94** en 1-fenylantraaceen **95**. Het enige monomere produkt dat geïsoleerd werd was **94** (schema 3.7). Hetzelfde resultaat werd verkregen bij bestraling van het methyl derivaat **20**. Zelfs wanneer de 1-positie van de naftaleengroep geblokkeerd werd door een broomsubstituent, zoals in **10**, werd geen antraaceenderivaat waargenomen. Bij bestraling van **10** met een hogedruk kwiklamp trad eliminatie op van de broomsubstituent en, evenals bij de bestraling van **7**, werd geen fotopro-

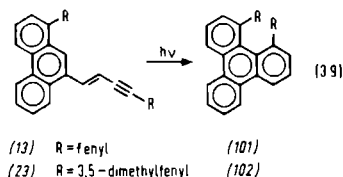


dukt aangetoond waarbij een verhuizing van de substituent was opgetreden. Wanneer de bestraling werd uitgevoerd in aanwezigheid van jodium, werd naast 4-fenylfenantreen **94** ook benzo[*e*]pyreen **151** als secundair fotoproduct geïsoleerd (hoofdstuk 6).

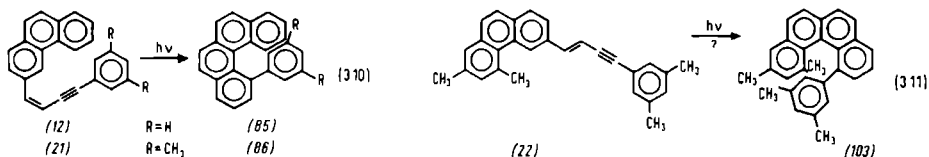
De dinaftylbutenynen **16** en **17** gaven bij bestraling bij 300 nm eveneens slechts één cycliseringsprodukt, te weten 1-(α -naftyl)fenantreen **99** en 4-(α -naftyl)fenantreen **100** (schema 3.8).



Op dezelfde wijze als beschreven voor 6 konden zelfs sterisch belemmerde polycyclische aromaten zeer specifiek en in goede opbrengsten worden verkregen uit geschikt gekozen diarylbutenynen. Zo werd 4,5-difenylfenantreen 98 in 65% opbrengst verkregen bij de bestraling van een oplossing van 1-(1-fenyl-7-naftyl)-4-fenylbutenyn 11 in benzeen bij 360 nm (schema 3.7). Op analoge wijze werden de 4,5-diaryltrifenylenen 101 en 102 verkregen bij de bestraling van de enynen 13 en 23 (schema 3.9).



De reaktiesnelheid voor de ringsluiting van de (gesubstitueerde) 1-(3-fenantryl)-4-fenylbutenynen 12 en 21 tot resp. 85 en 86 (schema 3.10) was zo laag, dat een redelijke omzetting alleen bewerkstelligd kon worden door toevoeging van een katalytische hoeveelheid jodium. In het algemeen bleek de reaktiesnelheid door I₂ met een faktor twee toe te nemen. Preparatief is deze methode echter minder aantrekkelijk vanwege de vorming van bijprodukten, die slechts met grote verliezen aan hoofddrukt uit het reactiemengsel verwijderd konden worden (vgl. § 3.2.2.).



Wanneer de 5- en 7-positie van de fenantrylgroep echter een methylsubstituent bevatten, dan bleek zelfs deze werkwijze geen isoleerbaar fotocycliseringsprodukt op te leveren. Bestraling van een oplossing van het butenyn 22 in benzeen (2.10⁻⁴ molair) gedurende 24 uur bij 360 nm in aanwezigheid van een katalytische hoeveelheid jodium resulteerde in een verlaging van ongeveer 60%

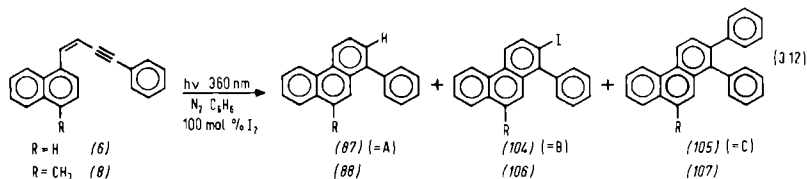
van het absorptiemaximum bij 347 nm, terwijl geen nieuwe absorpties gevormd werden. In het reaktiemengsel, dat nog 20% uitgangsstof bevatte, kon met spektroskopische technieken en dunnelaagchromatografie een produkt worden gedetekteerd (ca. 1% opbrengst) dat mogelijk identiek was aan het verwachte cycliseringsprodukt 103 (schema 3.11). Isolatie van dit produkt in zuivere toestand bleek echter niet mogelijk.

De structuren van alle geïsoleerde cycliseringsprodukten werden bevestigd door nmr, massa en uv spektra.

3.2.2. Fotocyclisering in aanwezigheid van jodium

Bestraling gedurende 6-7 uur van een oplossing ($5 \cdot 10^{-4}$ molair) van 1-(α -naftyl)-4-fenylbutenyn **6** in benzeen, waaraan een equivalente hoeveelheid jodium was toegevoegd, bij 360 nm, gaf een kompleks reaktiemengsel. Met behulp van kolomchromatografie over Al_2O_3 werden drie produkten (*A*, *B* en *C*) geïsoleerd in respectievelijk 15, 50 en 5% opbrengst. Produkt *A* (*m/e* 254) bleek identiek te zijn aan het bestralingsprodukt, gevormd in afwezigheid van jodium, 1-fenylfenantreen **87**. Produkt *B* had een molekuulion piek bij *m/e* 380 en door peak matching kon de brutoformule $\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{I}$ vastgesteld worden. Voor produkt *C* werd een molekuulion piek gevonden bij *m/e* 330, brutoformule $\text{C}_{26}\text{H}_{18}$. Door bestraling van een oplossing van de joodaromaat *B* in benzeen werd *B* omgezet in produkt *C*, terwijl door bestraling van een oplossing van *B* in hexaan of methanol in bijna kwantitatieve opbrengst produkt *A* (= **87**) werd verkregen. *B* kon eveneens in **87** worden omgezet door behandeling met *n*-butyllithium, gevolgd door hydrolyse. De uv spektra van zowel *B* als *C* vertoonden de karakteristieke absorptiebanden van een fenantreensysteem. De nmr spektra van *B* en *C* vertoonden bij laag veld nog slechts een een-proton multiplet (δ 8.57 resp. 8.64 ppm). In verbinding *C* maakte het andere "baai"proton deel uit van een AB-patroon (δ 8.62 en 7.59 ppm, $J_{\text{AB}} = 8.5$ Hz). Ook waren een singulet (δ 7.04 ppm, 5H) en een multiplet (δ 7.07-7.28 ppm, 5H) bij hoger veld aanwezig dan de absorptie van de fenylgroep in **87** (δ 7.40 ppm). Deze gegevens wijzen erop dat *C* twee vicinaal geplaatste fenylgroepen bevatte. In het spektrum van *B* was een AB-patroon aanwezig bij laag veld

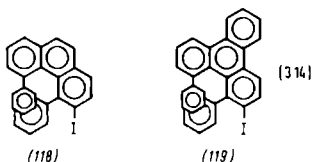
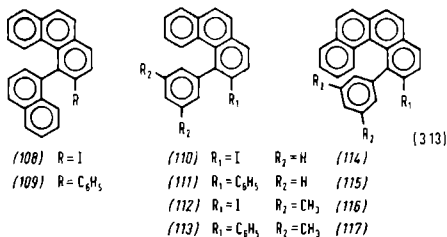
(δ 8.30 en 8.05 ppm, $J_{AB} = 8.8$ Hz). Het 5H-fenyl multiplet was gelegen bij δ 7.36-7.46 ppm. Aan *B* en *C* werden op grond van deze spektroskopische gegevens de structuren toegekend van respectievelijk 1-fenyl-2-joodfenantreen 104 en 1,2-difenylfenantreen 105 (schema 3.12).



Bij bestraling van een oplossing van 6 in benzeen in aanwezigheid van een katalytische hoeveelheid jodium (5 mol %) werd reeds na 1 uur een lichtgele oplossing verkregen. Nadat zolang was bestraald totdat 6 volledig was omgezet, werd 87 als hoofdprodukt geïsoleerd in 45% opbrengst. De fotoproducten 104 en 105 bleken slechts in kleinere hoeveelheden te zijn gevormd (samen minder dan 10%).

Op analoge wijze als hierboven beschreven is, werden de fenantreenderivaten 106 en 107 (schema 3.12), 108 en 109, 110 en 111, 112 en 113 (schema 3.13) geïsoleerd bij de bestraling van de butenynen resp. 8, 17, 9 en 20 in benzeen in aanwezigheid van 100 mol % jodium. Opmerkelijk is dat eveneens de sterisch belemmerde aromaten 114 en 115, 116 en 117 (schema 3.13), 118 en 119 (schema 3.14) op analoge wijze uit de butenynen resp. 12, 21, 11 en 13 konden worden verkregen. De zuivering van 118 en 119 verliep echter moeizaam. De reaktiemengsels bevatten grote hoeveelheden cycliseringsproducten, waarin geen jodium was ingebouwd. Bovendien werden ook fotoproducten aangetoond, waarbij het jodiumatoom vervangen was door een fenylgroep. Laatstgenoemde verbindingen konden echter niet worden geïsoleerd.

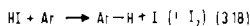
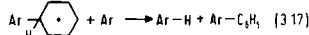
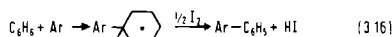
De structuren van de verbindingen 106 t/m 119 werden bevestigd door nmr en uv spectra.



In het algemeen verliepen de pogingen om de fenyl gesubstitueerde fotoprodukten, zoals 105, 107, 109 etc., te isoleren uit de reaktiemengsels erg onbevredigend. De lage opbrengst, maar vooral het geringe verschil in R_f -waarde in vergelijking met de joodverbindingen, bemoeilijkte het isoleren in hoge mate. Door analytisch zuivere joodaromaten in benzeen te bestralen met een hogedruk kwiklamp konden de fenyl gesubstitueerde fotoprodukten evenwel worden verkregen in hoge opbrengst, vgl. § 3.2.3. Deze methode voldeed niet bij de bestraling van 118 en 119, aangezien bij dit type verbindingen onder deze omstandigheden omleggingen bleken op te treden (zie hoofdstuk 8).

3.2.3. Fotolyse van aromatische joodverbindingen

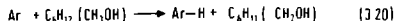
Zoals reeds vermeld in § 3.2.2. blijken joodaromaten niet fotostabiel te zijn. Dit type fotoreacties is reeds lang bekend en uitvoerig onderzocht door Kharasch^{117,118}. Vanwege de lage dissociatieenergie (54-57 kcal) van de C-I band fotolysen joodaromaten gemakkelijk in aryl- en jodiumradikalen. Bij bestraling in benzeen kunnen de gevormde arylradikalen reageren met benzeen, waardoor een arylcyclohexadienylradikaal wordt gevormd. Na waterstofafstraktie door middel van jodium ontstaat hieruit een fenyl substitutieprodukt (schema 3.15-3.16). De vorming van het nevenprodukt Ar-H wordt verklaard door waterstofoverdracht in de reacties 3.17 en 3.18. De verhouding Ar-H/Ar-C₆H₅ is sterk afhanke-



lijk van de omstandigheden. In aanwezigheid van zuurstof wordt bij de fotolyse van 4-joodbifenyyl in benzeen een bifenyyl/p-terfenyyl verhouding gevonden van 0.10; in zuurstofvrije oplossingen bedraagt deze verhouding 0.50. Dit verschil kan verklaard worden door interventie door zuurstof in de reacties 3.17 en 3.18, aangezien in met zuurstof verzadigde oplossingen in 26% opbrengst 4-hydroxybifenyyl wordt gevonden.

Experimenten van Kharasch¹¹⁷ en Kupchan¹²⁰ tonen aan dat de fenylgroep altijd in de plaats komt van het jodiumatoom zonder dat het arylradikaal of het reactieproduct een omlegging ondergaat.

Bij bestraling van een joodaromaat in methanol of cyclohexaan wordt het jodiumatoom vervangen door een waterstofatoom (schema 3.20).

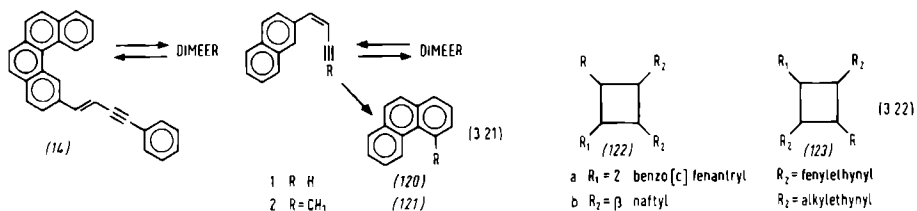


Intramoleculaire en intermoleculaire fotoarylsubstituties van joodaromaten hebben uitgebreide synthetische toepassingen gevonden bij de vorming van polyfenylverbindingen^{119,121}, moeilijk toegankelijke gesubstitueerde fenantrenen¹²⁰, complexe natuurproducten¹²⁰ en heterocyclische verbindingen¹²²⁻¹²⁴.

De joodaromaten, vermeld in § 3.2.2., werden bestraald in benzeen met een hogedruk kwiklamp. De opbrengsten aan substitutieproducten varieerden van 60-80%. Als nevenproduct werd steeds een fotoproduct geïsoleerd, waarin het jodiumatoom vervangen was door een waterstofatoom. Bij de fotolyse van joodaromaten ontstaat ook jodium. Dit zou als oxidant kunnen dienen voor de fotodehydrocyclisering van de gevormde arylaromaten. Producten die hierdoor gevormd kunnen worden zijn ook geïsoleerd. Deze reactie is nader bestudeerd en zal worden toegelicht in hoofdstuk 6.

3.2.4. Dimerisatie

In sommige gevallen werd het residu, dat overbleef na isolatie van het cycliseringsprodukt uit het reaktiemengsel, zorgvuldig onderzocht met dunnelaagchromatografie, gevolgd door verschillende spektroskopische technieken (uv, ir, nmr en massaspektroskopie). Gewoonlijk bestond dit residu uit een geelbruine substantie, die verbindingen bevatte met een polair karakter. Het voorkomen van C=O en OH absorpties in het ir spectrum wees op de aanwezigheid van oxidatieprodukten. In enkele gevallen werden ook dimeren aangetoond. De vorming van dimeren varieerde sterk met de omstandigheden. Bij de bestraling van de butenynen 14, 1 en 2 in hexaan onder stikstofatmosfeer bestond het hoofdprodukt uit dimeer, zelfs bij zeer lage concentraties ($\sim 10^{-5}$ - 10^{-6} molair). De reaktiemengsels, verkregen na bestralen van 1 en 2 bij concentraties kleiner dan 10^{-4} molair, bleken ook sporen van de fenantrenen 120 resp. 121 te bevatten (schema 3.21).



Variatie in oplosmiddel, golflengte, het toevoegen van jodium of lucht, veranderde de verhouding cycliseringsprodukt/dimeren nauwelijks. Bestraling van 1-(β -naftyl)-4-fenylbutenyn 9 in methanol daarentegen gaf zelfs bij een concentratie van 10^{-2} molair nog als hoofdprodukt (35%) het cycliseringsprodukt 4-fenylfenantreen 94 (schema 3.7). Bij deze hoge concentratie bleek evenwel ook dimeer te zijn gevormd.

In principe zijn voor de dimeren van butenynen, waarbij onder meer cyclobutaanderivaten gevormd worden, twee verschillende structuren mogelijk 122 en 123, waarin bovendien de aryl- en ethynylgroepen cis en/of trans ten opzichte van elkaar georiënteerd kunnen zijn (schema 3.22).

Ofschoon een volledige scheiding van de dimeerfrakties, verkregen bij de bestraling van 14, 1 en 2, niet mogelijk blijkt, zijn er toch aanwijzingen voor het al of niet voorkomen van de structuren 122 en 123.

Het uv spectrum in dichloormethaan van een gezuiverde dimeerfractie van 14 vertoonde de karakteristieke absorptiebanden van een benzo[c]fenantreensysteem bij 280, 289 en 320 nm. De aanwezigheid van α_4 -protonen (δ 9.1-9.7 ppm, 4H) en methineprotonen (δ 4.2-5.1 ppm, 4H) in het nmr spectrum (CCl_4 , HMDS_{ext}) gaven aan, dat er hoofdzakelijk een cycloadditie [$\pi^2 + \pi^2$] had plaatsgevonden tussen de ethyleenbanden. Het massaspectrum toonde naast de molekuulion piek bij m/e 708 ook een piek bij m/e 354. Hoewel de piek bij m/e 354 veroorzaakt kan zijn door het dubbelion van het molecuul, M^{2+} , deed de afwezigheid van pieken, die wezen op bis-(2-benzo[c]fenantryl)ethyleen (m/e 480) en bis-(fenylethynyl)ethyleen (m/e 228), vermoeden dat deze piek afkomstig was van $\frac{1}{2}\text{M}^+$. Aan het dimeer zou daarom de structuur van 123a toegekend kunnen worden. Structuur 122a werd evenwel niet uitgesloten, omdat in de massaspektrometer ook een specifieke splitsing kan zijn opgetreden in 122a.

Het uv spectrum van het dimeermengsel van 1 vertoonde evenals dat van 2 een sterke gelijkenis met dat van 2-methylnaftaleen, terwijl in het nmr spectrum van beide dimeermengsels methineprotonen aanwezig waren. In het massaspectrum van de dimeer van 1 werd een fragmentatiepatroon gevonden bij m/e 178 en 152, dat karakteristiek was voor het 1-(β -naftyl)butenyn 1. Er was echter ook een piek aanwezig bij m/e 280, wat wees op de aanwezigheid van bis-(β -naftyl)ethyleen. Aan het dimeer van 1 zou daarom de structuur 122b toegekend kunnen worden. Vanwege de aanwezigheid van de massa van de uitgangsstof in het massaspectrum kan echter een gedeelte van het dimeermengsel ook de structuur 123b bezitten.

Door met behulp van uv spektroskopie een bestraling van het dimeer van 14 in hexaan met een hogedruk kwiklamp tijdsafhankelijk te volgen, werden twee isosbestische punten gevonden bij 252 en 293 nm. Deze snijpunten zijn ook gevonden bij mengsels van butenyn 14 en het dimeer van 14. Hiermee is de aanwezigheid van het monomeer aangetoond. Dit wijst op een fotochemisch evenwicht, zo-

als ook bij andere cyclobutaanderivaten is gevonden¹⁸⁹.

3.2.5. Thermische reacties

Vanwege de stereospecificiteit van de fotochemische omzetting van 1-(α -naftyl)-4-fenylbutenyn 6 in 1-fenylfenantreen 87 was het nuttig ook de eventuele thermische reacties van 6 te onderzoeken. Hopf en Musso¹¹⁴ waren er namelijk enkele jaren geleden in geslaagd om cis-1,3-hexadieen-5-yn in te gasfase thermisch bij 274° te cycliseren tot benzeen. Wanneer evenwel een oplossing van 6 in xyleen gedurende 72 uur werd gekookt in het donker, dan vond er geen enkele reactie plaats. Evenmin werd een cycliseringsprodukt gevonden bij verhitten van 6 in een geëvacueerde buis bij 175°, 250° en 300° gedurende 2 uur. Onder deze omstandigheden ontstond echter wel een donker teerachtig materiaal, waarvan de hoeveelheid sterk toenam bij hogere temperatuur. Thermolyse van 1-(2-methyl-1-naftyl)-4-fenylbutenyn 7 onder dezelfde omstandigheden gaf naast veel donker teerachtig materiaal ook het 2-benzylfenantreen 90 in ongeveer 5% opbrengst. 1-Fenylfenantreen, dat als hoofdprodukt ontstond bij de bestraling van 7, kon echter niet worden aangetoond.

3.3. UV SPEKTRA VAN DE FOTOPRODUKTEN VAN DE 1,4-DIARYLBUTENYNEN

3.3.1. Algemene opmerkingen

Het eerste systematisch onderzoek naar de uv spektra van polynucleaire aromatische verbindingen is verricht door Clar¹²⁵. Hij onderscheidt verschillende karakteristieke absorptiebanden in het ultraviolet en zichtbare gebied, die hij ingedeeld heeft naar de intensiteit en die hij de α band, de para band (p band), β band, β' band etc. heeft genoemd.

1. α band: lage intensiteit ($\log \epsilon$ 2.3-2.2); de gemiddelde frequentieafstand tussen de vibratiesubbanden is ongeveer 700 cm^{-1} .
2. p band: middelgrote intensiteit ($\log \epsilon$ 3.6-5); de gemiddelde frequentieafstand tussen de vibratiesubbanden is onge-

veer 1300 cm^{-1} .

3. β, β' etc. banden: hoge intensiteit (log ϵ 4.5-6); weinig fijn-structuur.

De verschillende type banden worden bovendien gekenmerkt door verschillende verschuivingen, die zij ondergaan in afhankelijkheid van het oplosmiddel, annellatieeffekten, substituenteffekten etc. In zowel de lineaire alsook de angulaire polycyclische verbindingen, respectievelijk de acenen en de fenen, verschuiven de posities van alle banden naar langere golflengte wanneer het aantal ringen toeneemt. Gewoonlijk is de α band de band bij de langste golflengte. Bij de acenen en in sommige peri-gecondenseerde aromaten is de verschuiving van de p band bij toenemend aantal ringen veel groter dan die van de α band, waardoor de laatste absorptieband verborgen wordt onder de p band. Indien de α band bij de langste golflengte ligt, zijn de verbindingen zwak fluorescerend; sterk fluorescerend zijn de verbindingen wanneer dit de p band is.

Klevens en Platt¹²⁶ hebben een kwalitatief model, het vrij-elektron model, toegepast om de elektronen-spektra van aromatische koolwaterstoffen te klassificeren. In dit model wordt aangenomen dat de π -elektronen bewegen rond de periferie van het aromatisch molekuul. Dit is in eerste benadering een cirkel. De cata-gecondenseerde koolwaterstoffen blijken met succes met dit model behandeld te kunnen worden, aangezien alle koolstofatomen op de periferie liggen; de peri-gecondenseerde koolwaterstoffen evenwel met minder succes, aangezien deze aromaten ook koolstofatomen bevatten die niet op de periferie liggen. De door auteurs gebruikte L_a , L_b , B_b en B_a banden komen overeen met respectievelijk de α , p , β en β' banden van Clar.

Daarnaast worden in de literatuur¹⁶³ nog verschillende andere notaties gebruikt. In dit proefschrift wordt de eenvoudige, bijna zuiver empirische notatie van Clar gebruikt.

Kwalitatief kan het langgolvlige deel van de elektronen-spektra geïnterpreteerd worden met behulp van de Hückel-MO theorie. Aan de hand van fenantreen als voorbeeld kan dat duidelijk gemaakt worden. Fenantreen heeft 14 π -elektronen, die in de grondtoestand zijn verdeeld over zeven "bonding molecular orbitals".

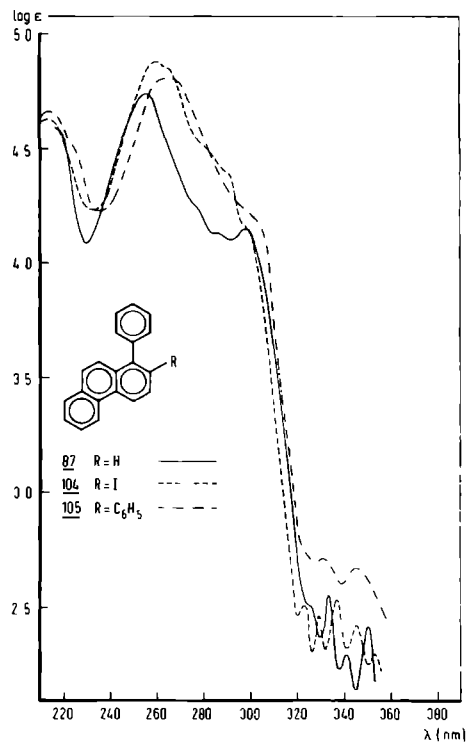


Fig. 3.1 Uv spektra van enige 1-fenyl-fenantrenen in methanol.

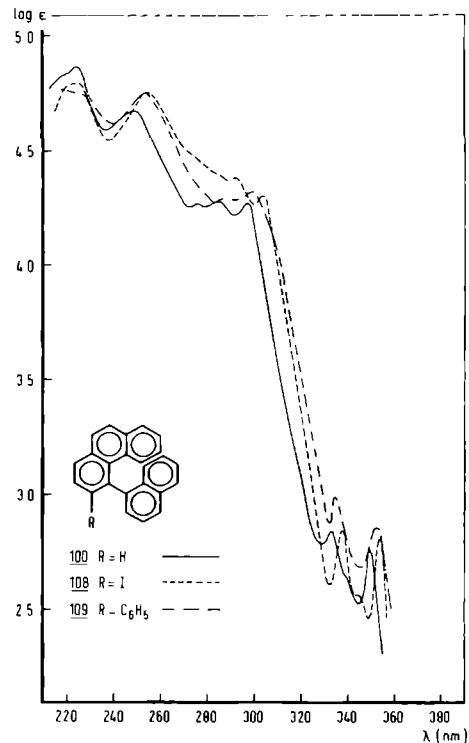
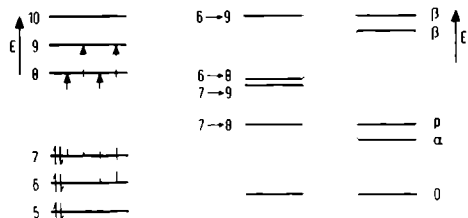


Fig. 3.2 Uv spektra van enige 4-(α-naf-tyl)fenantrenen in methanol.

Beschouwen we slechts de twee hoogst bezette orbitalen 6 en 7 en de twee laagst onbezette orbitalen 8 en 9, dan kunnen we hier-tussen vier overgangen verwachten $7 \rightarrow 8$, $6 \rightarrow 8$, $7 \rightarrow 9$ en $6 \rightarrow 9$. Eerstge-noemde overgang komt overeen met de p band van Clar¹²⁵.



Omdat de bonding en antibonding energieniveaus in alternerende koolwaterstoffen volgens de MO-theorie symmetrisch gerangschikt zijn, zijn $6 \rightarrow 8$ en $7 \rightarrow 9$ ontaard. Door configuratie interactie splitst het ontaarde paar zich in twee componenten. Dit heeft tot resultaat een laag energetische, symmetrie verboden overgang en een hoog energetische, toegestane overgang¹²⁷. Deze komen respec-tievelijk overeen met de α en β band van Clar¹²⁵.

3.3.2. Resultaten

In tabel 3.1 en tabel 3.2 zijn de absorptiemaxima en de in-tensiteiten vermeld van de α en p banden van enkele fenyl gesub-stitueerde fenantreen- en benzo[c]fenantreenderivaten. De volle-dige uv spektra zijn vermeld in het experimenteel gedeelte. In figuur 3.1-3.5 zijn enkele representatieve spektra weergegeven. Uit deze gegevens blijkt, dat alle spektra een sterke gelijkenis vertonen met de overeenkomstige ongesubstitueerde verbindingen. Het enige opmerkelijke verschil is het verlies van fijnstructuur, vooral in de langgolvlige α en p banden. Bovendien zijn er kleine variaties in golflengte ten gevolge van de fenyl- en jodiumsub-stituent. De geringe verbreding en de kleine bathochrome verschui-ving van alle banden kunnen een gevolg zijn van uitbreiding van de konjugatie in het geval van fenylgroepen of een substituentef-fekt in het geval van jodiumsubstitutie. Een substituenteffekt wordt ook waargenomen bij invoering van methylgroepen, zoals in

TABEL 3.1 α - EN p-BANDEN VAN ENIGE GESUBSTITUEERDE FENANTRENEEN IN METHANOL, λ_{MAX} NM (LOG ϵ)

No.	substituent*aan fenantreen	fig.	p-banden	α -banden
120	geen ¹²⁵		273 (4.18) , 281 (4.14) , 292.5 (4.30)	329 (2.52), 337 (2.40), 345 (2.46)
87	1-Ph	3.1	[275 (4.27)] , [284 (4.14)] , 298 (4.16)	333 (2.56), 341 (2.35), 350 (2.43)
104	1-Ph-2-I	3.1	[280 (4.52)] , [289 (4.40)] , [297.5 (4.16)]	329 (2.47), 337 (2.54), 345 (2.50)
105	1-Ph-2-Ph	3.1	[298 (4.24)]	330 (2.72), 343 (2.68), 350 (2.65)
94	4-Ph	3.4	[275 (4.36)] , [282 (4.27)] , 296 (4.13)	334 (2.62) , 349 (2.58)
110	3-I-4-Ph		[280 (4.24)] , 292.5 (4.20) , 305 (4.26)	337 (2.76), 345 (2.53), 354 (2.73)
111	3-Ph-4-Ph	3.4	299 (4.17)	336 (2.83) , 352 (2.79)
100	4- α -naftyl	3.2	276 (4.29) , 285 (4.30) , 297 (4.28)	333 (2.84) , 349 (2.76)
108	3-I-4- α -naftyl	3.2	280 (4.44) , 292 (4.40) , 304.5 (4.31)	337 (2.87), 345 (2.56), 354 (2.80)
109	3-Ph-4- α -naftyl	3.2	[288-294 (4.29)] , 299 (4.32)	334 (2.99) , 352 (2.85)
98	4-Ph-5-Ph	3.3	[310 (4.21)]	355 (2.82) , 372 (2.72)
118	3-I-4-Ph-5-Ph	3.3	[319 (4.19)]	361 (2.88) , 379 (2.81)
91	**		[300 (4.12)] , 307 (4.17)	341 (2.94) , 358 (2.79)

* Ph = fenyl

** 6-fenyl-1,2,3,4-tetrahydrobenzo[c]fenantreen

TABEL 3.2 α - EN p-BANDEN VAN ENIGE GESUBSTITUEERDE BENZO[C]FENANTRENEEN IN METHANOL, λ_{MAX} NM (LOG ϵ)

No.	substituent*aan benzo[c]fenantreen	fig.	p-banden	α -banden
	geen ¹²⁵		296 (4.13), 303 (4.07) , 315 (4.06)	325 (3.67) , 353 (2.63), 372 (2.38)
85	1-Ph	3.5	[307 (4.05)] , [318 (3.93)]	[340 (3.68)]
114	1-Ph-2-I	3.5	[314 (4.19)] , [326 (4.02)]	[337 (3.83)] , 368 (2.66), 385 (2.39)
115	1-Ph-2-Ph	3.5	[325 (4.06)]	[340 (3.80)] , 365 (2.80), 383 (2.41)

* Ph = fenyl

1-fenyl-9-methylfenantreen 88 en 4,5-(3,5-dimethylfenyl)trifeny-
leen 102.

Een bathochrome verschuiving van de α en p banden en het verlies van fijnstructuur kan in de spektra van de 4-gesubstitueerde fenantreenen en de 1-gesubstitueerde benzo[c]fenantreenen een aanwijzing betekenen voor kleine veranderingen in konformatie ten gevolge van sterische hindering. Volgens Murrell¹²⁸ kan de richting van de verschuiving van de p band, veroorzaakt door sterische hindering, ook voorspeld worden uit de verandering in energie van de hoogst bezette MO van een aromatische verbinding. In de hoogst bezette MO van fenantreen heeft de 4a-4b band een knoopvlak. Door het molecuul over deze lage π -bondorder band te torderen kan de waarde van de resonantieintegraal verminderen. Hierdoor zal de energie van de hoogst bezette MO toenemen, wat tot gevolg heeft een bathochrome verschuiving van de p band. De verschillen in golflengte van de langstgolvlige vibratiesubband van de p band tussen de derivaten 110, 108, 98, 118 en 91 en fenantreen zijn respectievelijk 13, 12, 17, 27 en 14 nm. Deze verschillen zijn significant groter dan de verschuiving, die we kunnen verwachten voor de mogelijke elektronische bathochrome verschuiving van de substituenten (4-10 nm). Dit kan wijzen op het voorkomen van dergelijke deformaties in deze verbindingen. De α banden in 110, 108, 98, 118 en 91 vertonen eveneens een grote bathochrome verschuiving en het verlies van fijnstructuur.

Bij de verbindingen 94, 100, 109 en 111, waarin volgens molecuulmodellen eveneens een deformatie ten gevolge van sterische hindering aanwezig moet zijn, is geen verschuiving van de p of α band waargenomen. De absorptiebanden blijken echter wel minder fijnstructuur te bezitten.

Kleine veranderingen in konformatie ten gevolge van sterische hindering zijn waarschijnlijk ook aanwezig in de 1-fenylbenzo[c]fenantreenen 85, 114 en 115. Dit blijkt onder meer uit de verschuiving van de α banden (12-15 nm), die groter is dan de verwachte elektronische bathochrome verschuiving van de substituenten (7-10 nm). Verder ook uit het verlies van fijnstructuur en de verbreding van alle banden in vergelijking met de ongesubstitueerde verbinding.

Analoge effecten zijn ook waargenomen bij 1-methyl- en 1,12-

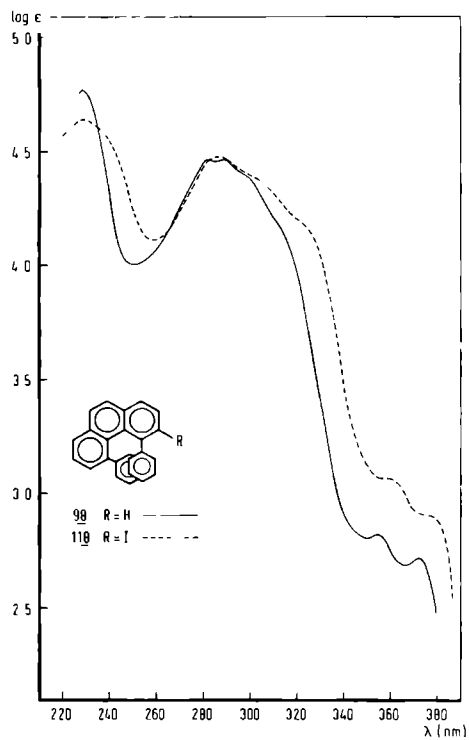


Fig. 3.3 Uv spektra van 4,5-difenylfenantreen en 3-jood-4,5-difenylfenantreen in methanol.

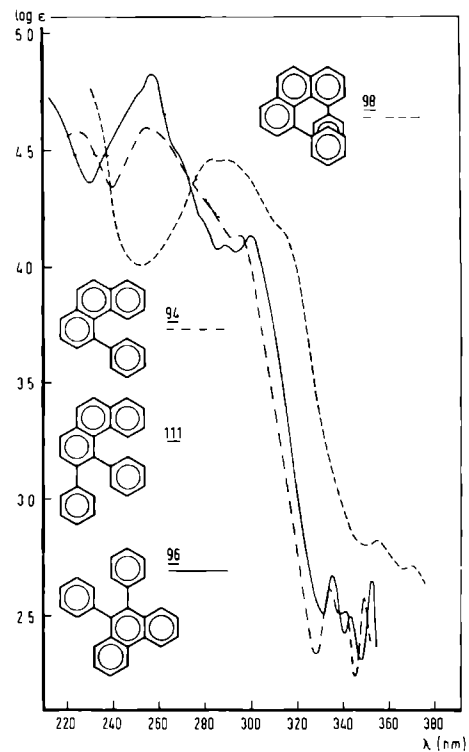


Fig. 3.4 Uv spektra van enige arylfenantreenen in methanol.

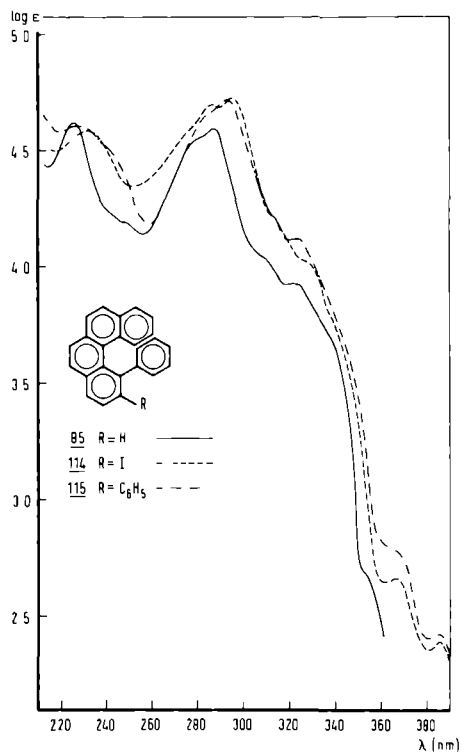


Fig. 3.5 Uv spektra van enige 1-fenylbenzo[c]fenantrenen in methanol.

dimethylbenzo[c]fenantreen¹³¹, 4,5-dimethylfenantreen¹²⁹, enige alkylhexahelicenen^{57,130} en 4-methyl- en 4,5-dimethylchrysenen¹³². Deze uv gegevens bevestigen de resultaten van de nmr konformatieanalyses, nl. dat substitutie van een fenylgroep en/of jodium op (C₃), C₄ en C₅ in fenantreen en op C₁ en C₂ in benzo[c]fenantreen een verandering veroorzaakt in de konformatie (vgl. § 3.4. en hoofdstuk 5).

TABEL 3.3 δ -WAARDEN (PPM) IN CS_2 BIJ ONEINDIGE VERDUNNING VAN ENIGE GESUBSTITUEERDE FENANTRENE

No.	substituent aan fenantreen	δ	H ₁	H ₂	H ₃	H ₄	H ₅	H ₆	H ₇	H ₈	H ₉	H ₁₀
120	geen ¹³⁴	7.76	7.48	7.54	8.55	8.55	7.54	7.48	7.76	7.61	7.61	
87	1-Ph	-			8.59	8.59				7.57	7.75	
104	1-Ph-2-I	-	-	8.06	8.32	8.57	7.46	-	7.64	7.73	7.57	7.27
105	1-Ph-2-PH	-	-	7.59	8.62	8.64	7.45	-	7.60	7.74	7.51	7.51
88	1-Ph-9-Me	-			8.56	8.62	7.48	-	7.62	7.92	-	7.58
106	1-Ph-2-I-9-Me	-	-	7.98	8.25	8.56	7.57	7.54	7.88	-	-	7.11
107	1-Ph-2-Ph-9-Me	-	-	7.55	8.60	8.65	7.48	-	7.62	7.92	-	7.32
94	4-Ph	7.73	7.48	7.32	-	7.60	6.95	7.29	7.66	7.63	7.63	
110	3-I-4-Ph	7.48	8.07	-	-	7.34	6.92	7.26	7.66	7.62	7.62	
111	3-Ph-4-Ph	7.79	7.45	-	-	7.28	6.85	7.24	7.65	7.62	7.62	
100	4- α -naftyl				-		6.71	7.09				
108	3-I-4- α -naftyl	7.56	8.14	-	-		6.69			7.65	7.65	
109	3-Ph-4- α -naftyl	7.93	7.46	-	-		6.63	7.04				
98	4-Ph-5-Ph	7.64	7.40		-	-	6.98	7.40	7.64	7.56	7.56	
118	3-I-4-Ph-5-Ph	7.35	8.05	-	-	-	6.98	7.36	7.58	7.54	7.52	

TABEL 3.4 VERSCHIL TUSSEN DE δ -WAARDEN VAN OVEREENKOMSTIGE PROTONEN VAN FENANTREEN EN ENIGE 4-ARYL-FENANTRENE

Verbinding	94	110	111	100	108	109	98	118
$\Delta\delta$ H ₅	0.95	1.21	1.27				-	-
$\Delta\delta$ H ₆	0.59	0.62	0.69	0.83	0.85	0.91	0.56	0.56
$\Delta\delta$ H ₇	0.19	0.22	0.24	0.39		0.44	0.08	0.12
$\Delta\delta$ H ₈	0.10	0.10	0.11				0.12	0.18

3.4. NMR SPEKTRA VAN ENIGE FOTOPRODUKTEN VAN 1,4-DIARYLBUTENYNE

De nmr spektra zijn gemeten in CS_2 (5-10% oplossing) met TMS als interne standaard. De frekwenties zijn bepaald met de zijband techniek. Door extrapolatie van bij verschillende concentraties gemeten frekwenties konden de δ -waarden bij oneindige verdunning worden berekend. In bijna alle gevallen zijn de posities van de protonen bepaald met behulp van spin ontkoppeling en spin tickling. In tabel 3.3, 3.5 en 3.7 zijn de δ -waarden vermeld van enkele representatieve verbindingen. Van de gesubstitueerde benzo[c]-fenantrenen en trifenylenen zijn alleen die δ -waarden opgenomen, waarin significante verschuivingen zijn opgetreden ten opzichte van de overeenkomstige niet gesubstitueerde verbindingen. Bovendien zijn alle verbindingen, waarin een fenyngroep gesubstitueerd is met methylgroepen, niet in de tabellen opgenomen, omdat bij deze verbindingen geen relevante verschillen optreden in vergelijking met de verbindingen, waarin deze groepen niet aanwezig zijn. De volledige spektra van alle verbindingen zijn vermeld in het experimenteel gedeelte.

De substituenteffekten op de δ -waarden van de aromatische protonen in de gesubstitueerde fenantrenen zijn bepaald door de δ -waarden van de gesubstitueerde fenantreenprotonen af te trekken van de δ -waarden van de korresponderende protonen in ongesubstitueerd fenantreen. Op analoge wijze werden de substituenteffekten berekend voor de gesubstitueerde benzo[c]fenantrenen en trifenylenen. Deze verschilwaarden ($\Delta\delta$) zijn vermeld in de tabellen 3.4, 3.6 en 3.8.

Tussen de nmr spektra van de verschillende type verbindingen blijken enkele opvallende overeenkomsten en verschillen te bestaan. Voor de verklaring hiervan is in eerste instantie gebruik gemaakt van kringstroomeffekten, zoals bij aromaten gebruikelijk is.

In de 4-fenylfenantrenen 94, 110 en 111 is een duidelijk shielding effect merkbaar van de fenyling op de protonen H_5 , H_6 , H_7 en H_8 (tabel 3.4). Dit effect neemt af naarmate het betrokken proton verder van de fenyngroep verwijderd is. Het shielding effect op de protonen H_6 en H_7 in de 4-(α -naftyl)fenantrenen 100, 108 en 109 is ongeveer 0.22 ppm groter dan in de overeenkomstige 4-fenylderivaten. Dit wordt zonder twijfel veroor-

TABEL 3.5 δ -WAARDEN (PPM) IN CS₂ BIJ ONEINDIGE VERDUNNING VAN ENIGE GESUBSTITUEERDE BENZO[C]FENANTRENE

No.	substituent* aan benzo [c] fenantreen	δ	H ₃	H ₄	H ₉	H ₁₀	H ₁₁	H ₁₂
	geen ¹³⁵		7.48	7.86	7.86	7.48	7.54	8.97
85	1-Ph				7.55	7.08	6.79	7.72
114	1-Ph-2-I		8.15	7.53	7.48	7.08	6.93	7.83
115	1-Ph-2-Ph		7.55	7.90	7.48	7.02	6.77	7.84

TABEL 3.6 VERSCHIL TUSSEN DE δ -WAARDEN VAN OVEREENKOMSTIGE PROTONEN VAN BENZO[C]FENANTREEN EN ENIGE 1-FENYLBENZO[C]FENANTRENE

Verbinding	85	114	115
$\Delta\delta$ H ₁₂	1.25	1.14	1.15
$\Delta\delta$ H ₁₁	0.75	0.61	0.77
$\Delta\delta$ H ₁₀	0.40	0.40	0.46
$\Delta\delta$ H ₉	0.31	0.38	0.38

TABEL 3.7 δ -WAARDEN (PPM) IN CS₂ BIJ ONEINDIGE VERDUNNING VAN ENIGE GESUBSTITUEERDE TRIFENYLENE

No.	substituent* aan trifenyleen	δ	H ₁	H ₂	H ₃	H ₆	H ₇	H ₈	H ₉	H ₁₂
	geen ¹³⁶		8.51	7.55	7.55	7.55	7.55	8.51	8.51	8.51
101	4-Ph-5-Ph		8.33	7.46	6.95	6.95	7.46	8.33	8.44	8.44
119	3-I-4-Ph-5-Ph		8.03	8.09	-	6.97	7.39	8.26	8.27 -	8.50

* Ph = fenyl

zaakt door de invloed van de tweede ring van de naftylgroep op C_4 , die zowel door de kortere afstand als door de extra shielding een upfield shift teweegbrengt. Eveneens zijn de protonen H_{12} , H_{11} , H_{10} en H_9 van de 1-fenylbenzo[c]fenantrenen 85, 114 en 115 (tabel 3.5 en 3.6) onder invloed van de fenylring naar hoger veld verschoven. Het shielding effect op de protonen H_{11} , H_{10} en H_9 ten opzichte van de overeenkomstige protonen van benzo[c]fenantreen is ongeveer 0.20 ppm groter dan bij de 4-fenylfenantrenen, aangezien de afstand van deze protonen tot de fenylgroep kleiner is geworden door de extra benzogroep bij deze verbindingen. De chemische verschuiving van proton H_{12} is moeilijker te vergelijken met proton H_5 in fenantreenderivaten, aangezien de δ -waarde van deze protonen bepaald wordt door twee factoren¹³³: i) Een verschuiving naar hoog veld ten gevolge van de shielding van de fenylring. ii) Een verschuiving naar laag veld ten gevolge van sterische hindering.

Het is opvallend dat de invloed van jodium en fenylgroep op C_2 in de benzo[c]fenantreen-reeks een downfield shift ten gevolge heeft voor proton H_{12} , terwijl deze substituenten in de fenantreen-reeks voor proton H_5 een upfield shift ten gevolge hebben. Dit kan goed verklaard worden door het "buttressing" effect van deze substituenten, waardoor de fenylgroep meer naar de tegenoverliggende aromaatgroep geduwd zal worden. In beide reeksen zal dit leiden tot een vergroting van het shielding effect, dus een diamagnetische verschuiving van de protonen. Bij de benzofenantrenen zal echter de sterische hindering groter zijn dan bij de fenantrenen. De sterische interactie van het jodiumatoom met de fenylring in 114 veroorzaakt ook een vermindering in het shielding effect dat proton H_{11} ondervindt: proton H_{11} absorbeert in 114 0.15 ppm bij lager veld dan in 85 en 115.

Bartle en Jones¹¹⁶ hebben een poging gedaan om m.b.v. nmr spektroskopie de konformatie te bepalen van 4-fenylfenantreen. Zij hebben de upfield shifts berekend, die de protonen H_5 en H_6 ondervinden van de fenylgroep met behulp van de Johnson en Bovey¹³⁷ tabellen voor verschillende waarden van de tweevlaks-hoek θ tussen de fenylring en de fenantreengroep. Zij vinden dat bij een hoek θ van 90° de protonen H_5 en H_6 resp. 3.50 en 0.63 ppm naar hoger veld worden verschoven ten opzichte van fenantreen.

Experimenteel vinden de auteurs voor proton H_6 een upfield shift van 0.63 ppm, terwijl door ons voor de protonen H_5 en H_6 upfield shifts zijn gemeten van resp. 0.95 en 0.59 ppm (tabel 3.4). De afwijking voor H_5 is niet verwonderlijk, aangezien de δ -waarde van dit proton behalve door een diamagnetische verschuiving van de fenyling ook nog bepaald wordt door een paramagnetische verschuiving ten gevolge van sterische hindering¹³³.

Hoewel de gemiddelde waarde van $\theta = 90^\circ$ niet onredelijk lijkt, gezien ook de grootte van de upfield shift die proton H_3 in **94** ondervindt t.o.v. H_3 in fenantreen (0.22 ppm), is een dergelijke berekening niet erg zinvol, omdat uitgegaan is van een vlakke fenantreenstructuur, terwijl geen rekening is gehouden met eventuele deformaties, die kunnen zijn opgetreden door invoering van een fenyngroep op C_4 .

Op analoge wijze hebben Bartle en Jones¹¹⁶ een gemiddelde hoek θ van 40° gevonden tussen de arylgroepen in 1-fenylnfantreen **87** uit de paramagnetische verschuiving van proton H_{10} (0.14 ppm). Deze waarde stemt goed overeen met berekeningen en metingen bij 1-fenylnaftaleen, welke verbinding sterisch te vergelijken is met **87**. Een hoek van 46° is berekend uit de uv spektroskopische gegevens¹³⁸ en een hoek van 50° uit de molaire Kerr konstante¹³⁹. Indien we deze waarde van $\theta = 40^\circ$ voor **87** als juist beschouwen, dan mag op sterische gronden worden aangenomen dat introductie van een jodiumatoom of fenyngroep op C_2 (**104** en **105**) een toename van de hoek θ tot gevolg heeft. Door deze toename van θ zal ook het shielding effect van de fenyling op proton H_{10} toenemen. Inderdaad ondervindt H_{10} in **104** en **105** een upfield shift van 0.48 en 0.24 ppm in vergelijking met **87**. Dat deze diamagnetische shift in **105** kleiner is dan in **104** is niet verwonderlijk, omdat de sterische interactie van een jodiumatoom veel groter is dan van een fenyngroep (vgl. hoofdstuk 5).

Vergelijking van de spektra van de fenantreenen **87**, **104** en **105** met de 9-methyl gesubstitueerde verbindingen **88**, **106** en **107** toont aan dat proton H_{10} in de 9-methylfenantreenen ongeveer 0.17 ppm naar hoger veld is verschoven, terwijl het peri-proton H_8 ongeveer 0.17 ppm naar lager veld is verschoven. Deze upfield shift van het ortho proton en deze downfield shift van het peri-proton is ook waargenomen bij verschillende andere methyларomaten¹⁴⁰.

In 4,5-difenyltrifenyleen 101 en 3-jood-4,5-difenyltrifenyleen 119 zijn de α_3 -protonen (H_1 , H_8 , H_9 en H_{12}) naar hoger veld verschoven in vergelijking met trifenyleen (tabel 3.7). Dit wordt voor een deel veroorzaakt door het shielding effect van de fenylgroepen (vgl. $\Delta\delta H_8 = 0.10$ ppm in 94). Daarnaast veroorzaken de fenylgroepen een deformatie van het trifenyleen gedeelte, waardoor de deshielding vermindert. In 4,5-difenylfenantreen 98 zal eenzelfde deformatie aanwezig zijn als in 101. Dat de extra ring in 101 evenwel een duidelijke invloed heeft, blijkt uit het verschil in δ -waarden ten opzichte van resp. trifenyleen en fenantreen, nl. 0.18 en 0.12 ppm. Het grotere verschil kan een gevolg zijn van de geringere sterische interactie in de gedeformeerde systemen. De kleinere upfield shift van $H_{9,12}$ ten opzichte van $H_{1,8}$ is te wijten aan de grotere afstand van deze protonen ten opzichte van de fenylringen. De invloed van het jodiumatoom in 118 en 119 blijkt in vergelijking met 98 en 101 hetzelfde te zijn als in de fenantreen-reeks (tabel 3.8). Ook in het uv spectrum van deze verbindingen zijn aanwijzingen voor kleine veranderingen in konformatie ten gevolge van sterische hindering: een verschuiving van de p band naar langere golflengte en de afwezigheid van fijnstructuur.

TABEL 3.8 VERSCHIL TUSSEN DE δ -WAARDEN VAN DE ORTHO EN META PROTONEN T.O.V. HET JODIUMATOOM IN ENIGE JOODAROMATEN EN DE OVEREENKOMSTIGE PROTONEN IN DE ONGESUBSTITUEERDE VERBINDINGEN

Verbinding	104	106	110	108	118	114	119
$\Delta\delta H_{ortho}$	-0.52	-0.44	-0.59	-0.66	-0.65*	-0.67	-0.63*
$\Delta\delta H_{meta}$	+0.23	+0.30	+0.28	+0.20	+0.29*	+0.33	+0.30*

* zie tekst

In tabel 3.8 is het verschil gegeven tussen de δ -waarden van de protonen ortho en meta ten opzichte van het jodiumatoom in de joodaromaten en de overeenkomstige protonen in de niet gesubsti-

tueerde verbindingen. De verschuivingen van de protonen H_{ortho} en H_{meta} in 118 en 119 worden ook nog bepaald door de fenylgroep op C_5 , terwijl in de overige verbindingen deze protonen nauwelijks een invloed van de fenylgroep ondervinden. Derhalve zijn de δ -waarden van 118 en 119 vergeleken met die van de overeenkomstige verbindingen 98 en 101. De ortho protonen ondervinden een paramagnetische verschuiving van 0.45-0.65 ppm terwijl de meta protonen een diamagnetische verschuiving ondervinden van 0.20-0.30 ppm. Analoge substituenteffekten zijn ook waargenomen bij joodbenzeen¹⁴¹ en 9-joodfenantreen¹⁴².

De waargenomen verschuivingen van de ortho en meta protonen t.o.v. het jodiumatoom in benzeen worden verklaard met een parameter Q , die evenredig is met de polariseerbaarheid en bindingsafstand van de C-I band, de eerste ionisatiepotentiaal van jodium en met de bondorder van de aangrenzende C-C banden. Hoewel de berekende resultaten goed overeenstemmen met de gevonden waarden in joodbenzeen, blijkt dit niet het geval te zijn voor de waargenomen verschuiving van H_{10} (-0.70 ppm) in 9-joodfenantreen.

Bij verlaging van de temperatuur treedt, waarschijnlijk t.g.v. toenemende viscositeit van het oplosmiddel, enige signaalverbreding op in de spektra van de gesubstitueerde 4-arylfenantreenen. In tegenstelling tot de (gesubstitueerde) 1-fenylbenzo-[c]fenantreenen, 4,5-difenyلفenantreenen en 4,5-difenyلفtrifenylenen treedt bij de 4-arylfenantreenen bij verlaging van de temperatuur geen hindering op in de rotatiemogelijkheden van de arylgroep. De temperatuurafhankelijkheid van de nmr spektra van al deze verbindingen wordt kort toegelicht in het experimenteel gedeelte. Vanwege de complexiteit van deze spektra is een nadere analyse niet mogelijk gebleken. Dit is te wijten aan de opsplitsing van de fenylprotonen over een groot gebied in het nmr spectrum. Om het ingewikkelde AA'BB'C spectrum te vereenvoudigen is een reeks verbindingen gesynthetiseerd met 3,5-dimethylfenylgroepen. Het gedrag bij lage temperatuur en een konformatieanalyse van deze verbindingen wordt gegeven in hoofdstuk 5.

De algemene opmerkingen gemaakt in § 2.7.1. gelden ook voor de experimenten die hier worden beschreven.

3.5.1. Fotocyclisering van 1,4-diarylbutenyne's zonder jodium

Alle bestralingen van 1,4-diarylbutenyne's zonder jodium en de erop volgende isolering van de gevormde produkten geschieden op analoge wijze. Daarom wordt slechts van een verbinding de gevolgde procedure gegeven.

1-Fenylfenantreen (87). Een oplossing van 1-(α -naftyl)-4-fenylbutenyne 6 (175 mg, 0.7 mmol) in 1 l methanol werd in een kwartsvat bestraald in een Rayonet reactor bij 300 nm. De reactie werd gevolgd met dunne-laagchromatografie en/of uv spektroskopie. Na afloop van de reactie (8-10 uur) was de oplossing lichtgeel gekleurd. Het oplosmiddel werd verwijderd en het residu gechromatografeerd over silicagel met als eluens hexaan/benzeen (4/1) om polymeren en oxidatieprodukten te verwijderen. Het aldus verkregen produkt werd nu gezuiverd door kolomchromatografie over Al_2O_3 . Elutie met benzeen/hexaan (1/9) gaf 1-fenylfenantreen 87 in 55% opbrengst. Een analytisch zuiver monster werd verkregen door enkele malen kristalliseren uit methanol, smpt. $74-76^\circ$ (lit. $^{143} 79-79.5^\circ$), m/e 254, uv max (CH_3OH) [218 nm ($\log \epsilon$ 4.59)], 256 (4.75), [275 (4.27)], [284 (4.14)], 298 (4.16), 326 (2.51), 333 (2.56), 341 (2.35), 350 (2.43), nmr (CS_2) δ 7.40 (m, 5H- ϕ), 7.42-7.84 (m, 7H), 8.59 (d, H_4 en H_5). Hetzelfde resultaat werd verkregen, wanneer de bestraling uitgevoerd werd in hexaan of benzeen als oplosmiddel. De reaktietijd was echter aanzienlijk langer (12-20 uur).

Ter identifikatie van het bovenbeschreven produkt 87 werd een onafhankelijke synthese uitgevoerd door bestraling van een oplossing van 1-(α -naftyl)-4-fenylbutadiene 27 (127 mg, 0.5 mmol) en jodium (25 mg, 0.1 mmol) in benzeen (1 l) gedurende 16 uur met een hogedruk kwiklamp. Het licht beneden 300 nm werd weggefilterd met een pyrexfilter. Na verwijdering van het oplosmiddel werd het residu gezuiverd door kolomchromatografie over Al_2O_3 . Elutie met hexaan gaf 1,1'-binaftyl in ongeveer 3% opbrengst. Elutie met hexaan/benzeen (5/1) gaf in 27% opbrengst 1-fenylfenantreen 87. Een analytisch zuiver produkt werd verkregen door kristallisatie uit methanol, smpt. 76° . Alle spektroskopische gegevens bleken identiek te zijn aan het bestralingsprodukt van 6 en een smeltpunt van een mengsel van beide verbindingen was niet ver-

1-Fenyl-9-methylfenantreen (88) werd bereid in 54% opbrengst door bestraling van een oplossing van 1-(4-methyl-1-naftyl)-4-fenylbutenyn **8** in methanol bij 300 nm, smpt. 96-98^o, m/e 268, uv max (CH₃OH) [220 nm (log ε 4.58)], 258 (4.76), [277 (4.32)], [290 (4.16)], 301.5 (4.16), 336 (2.71), 341 (2.52), 352 (2.66), nmr (CS₂) δ 2.59 (s, 3H CH₃), 7.38 (m, 5H-φ), 7.26-7.62 (m, 4H), 7.58 (s, H₁₀), 7.92 (m, H₈), 8.56 (m, H₄), 8.62 (m, H₅).

1-(3,5-Dimethylfenyl)-9-hydroxymethylfenantreen (89) werd bereid door bestraling van een oplossing van 1-(4-hydroxymethyl 1-naftyl)-4-fenylbutenyn **19** in benzeen/hexaan (1/1) bij 300 nm. Na verwijdering van het oplosmiddel werd het residu gezuiverd door kolomchromatografie over silicagel. Elutie met benzeen/chloroform (1/1) gaf **89** in 62% opbrengst. Een analytisch zuiver produkt werd verkregen door kristallisatie uit methanol, smpt. 158-160^o, uv max (CH₃OH) 216.5 nm (log ε 4.64), [221 (4.61)], 257.5 (4.76), [280 (4.21)], 290 (4.10), 300.5 (4.17), 335 (2.74), 351 (2.70), nmr (CDCl₃) δ 1.76 (s, 1H OH), 2.36 (s, 6H 2CH₃), 4.97 (s, 2H CH₂), 7.07 (breed singulet, 3H-φ), 7.41-7.71 (m, 4H-8), 7.83 (s, H₁₀), 8.04-8.17 (m, H₈), 8.61 (m, H₄), 8.64-8.77 (m, H₅).

1,2,3,4-Tetrahydro-6-fenylbenzo[c]fenantreen (91) werd bereid in 45% opbrengst door bestraling van een oplossing van 1-(α-naftyl) 2-fenylethynylcyclohexeen **24** in hexaan bij 360 nm, smpt. 119-121^o, m/e 308, uv max (CH₃OH) 222.5 nm (log ε 4.51), 258 (4.77), [300 (4.12)], 307 (4.17), 341 (2.94), 358 (2.79), nmr (CS₂) δ 1.65-2.15 (m, 4H), 3.09 (t, 2H), 3.52 (t, 2H), 7.16 (s, H₅), 7.34 (breed singulet, 5H-φ), 7.37-7.53 (m, 3H), 7.64 en 7.55 (deel van een AB-patroon, 1H, J_{AB} = 9.1 Hz), 7.72 (m, H₁₀), 8.61 (m, H₁₂).

1,3-Dimethyl-8-fenylnaftaleen (93) werd bereid in lage opbrengst door bestraling van een oplossing van 1-(3,5-dimethylfenyl)-4-fenylbutenyn **5** in hexaan met een hogedruk kwiklamp. In aanwezigheid van 100 mol % jodium was de opbrengst 44%. Het bij deze bestraling in kleine hoeveelheid gevormde 1,3-dimethyl-7-jood-8-fenylnaftaleen kon niet worden geïsoleerd. Het produkt **93** was een olie; m/e 232, uv max (CH₃OH) 232 nm (log ε 4.61), 288 (3.86), nmr (CS₂) δ 1.89 (s, 3H CH₃), 2.40 (s, 3H CH₃), 6.92 (s, H₂), 7.06 (doublet van doubletten, H₇), 7.13-7.33 (m, 6H), 7.37 (s, H₄), 7.59 (doublet van doubletten, H₅).

hexaan (1/9) gaf 87 in ongeveer 10% opbrengst. Verdere elutie met benzeen/hexaan (1/4) gaf in 68% opbrengst het fotosubstitutieproduct 105.

Omzetting van joodverbinding in de overeenkomstig koolwaterstof. Een oplossing van 1-fenyl-2-joodfenantreen 104 (190 mg, 0.5 mmol) in absolute ether werd toegevoegd aan een oplossing van n-butyllithium in hexaan (2.5 mmol). Na 4 uur roeren bij kamertemperatuur werd water toegevoegd en geëxtraheerd met ether. De etherlaag werd gedroogd op MgSO_4 en vervolgens ingedampd, waarbij het ruwe 1-fenylfenantreen 87 in 95% opbrengst werd verkregen. Na kristallisatie uit methanol was het smeltpunt $74-76^\circ$.

1-Fenyl-2-jood-9-methylfenantreen (106) werd bereid in 48% opbrengst door bestraling van een oplossing van 1-(4-methyl-1-naftyl)-4-fenylbutenyn 8 in aanwezigheid van een equivalente hoeveelheid jodium in benzeen bij 360 nm, smpt. $93-95^\circ$; uv max (CH_3OH) 215 nm ($\log \epsilon$ 4.59), 262.5 (4.90), [281.5 (4.53)], [290 (4.41)], 301.5 (4.15), 323 (2.54), 339 (2.67), 348 (2.47), 356 (2.62); nmr (CS_2) δ 2.57 (s, 3H CH_3), 7.05-7.23 (m, 2H- ϕ), 7.33-7.48 (m, 3H- ϕ), 7.11 (s, H_{10}), 7.54 (m, H_7), 7.57 (m, H_6), 7.88 (m, H_8), 7.98 en 8.25 (AB, H_3 en H_4 , $J_{AB} = 8.7$ Hz), 8.56 (m, H_5).

1,2-Difenyl-9-methylfenantreen (107) werd bereid in 64% opbrengst door bestraling van een oplossing van 106 in benzeen met een hogedruk kwiklamp, smpt. $171-173^\circ$; uv max (CH_3OH) 212 nm ($\log \epsilon$ 4.64), [225 (4.49)], 263 (4.79), 269 (4.79), [301 (4.20)], 336 (2.74), 348 (2.67), 356 (2.66); nmr (CS_2) δ 2.58 (s, 3H CH_3), 7.04 (s, 5H- ϕ), 7.08-7.26 (m, 5H- ϕ), 7.32 (s, H_{10}), 7.48-7.62 (m, H_6 en H_7), 7.55 en 8.60 (AB, H_3 en H_4 , $J_{AB} = 8.5$ Hz), 7.92 (m, H_8), 8.65 (m, H_5).

3-Jood-4-(α -naftyl)fenantreen (108) werd bereid in 38% opbrengst door bestraling van een oplossing van 1-(β -naftyl)-4-(α -naftyl)butenyn 17 en een equivalente hoeveelheid jodium in benzeen bij 360 nm, smpt. $137-140^\circ$; uv max (CH_3OH) 223 nm ($\log \epsilon$ 4.80), 255 (4.77), [272 (4.51)], 280 (4.44), 292 (4.40), 304.5 (4.31), 337 (2.87), 345 (2.56), 354 (2.80); nmr (CS_2) δ 6.69 (t, H_6), 6.99-7.67 (m, 8H), 7.56 en 8.14 (AB, H_1 en H_2 , $J_{AB} = 8.4$ Hz), 7.65 (s, H_9 en H_{10}), 7.77-8.00 (m, 2H- α).

3-Fenyl-4-(α -naftyl)fenantreen (109) werd bereid in 70% opbrengst door bestraling van een oplossing van 108 in benzeen met een hogedruk kwiklamp. Dit produkt werd ook in hoge opbrengst als nevenprodukt verkre-

gen bij de bereiding van 108. Het produkt 109 had een smeltpunt 146-149⁰; m/e 380 (100%, M⁺), 379 (27%, M⁺-1), 303 (11%, M⁺-C₆H₅), 252 (9%); uv max (CH₃OH) 216 nm (log ε 4.78), [221 (4.77)], 253.5 (4.75), [288-294 (4.29)], 299 (4.32), 334 (2.99), 352 (2.85); nmr (CS₂) δ 6.63 (t, H₆), 6.83 (m, 5H-φ), 7.05-7.39 (m, 6H), 7.04 (t, H₇), 7.46 en 7.93 (AB, H₁ en H₂, J_{AB} = 8.0 Hz), 7.58-7.81 (m, 5H).

3-Jood-4-fenylfenantreen (110) werd bereid in 44% opbrengst door bestraling van een oplossing van 1-(β-naftyl)-4-fenylbutenyn 9 en een equivalente hoeveelheid jodium in benzeen bij 360 nm, smpt. 160-162⁰; uv max (CH₃OH) [220 nm (log ε 4.49)], 257 (4.70), [270 (4.47)], [280 (4.24)], 292.5 (4.20), 305 (4.26), 337 (2.76), 345 (2.53), 354 (2.73); nmr (CS₂) δ 6.92 (t, H₆), 7.10-7.27 (m, 2H-φ), 7.26 (t, H₇), 7.34 (d, H₅), 7.43-7.55 (m, 3H-φ), 7.48 en 8.07 (AB, H₁ en H₂, J_{AB} = 8.4 Hz), 7.62 (s, H₉ en H₁₀), 7.66 (d, H₈).

3,4-Difenylfenantreen (111) werd bereid in 75% opbrengst door bestraling van een oplossing van 110 in benzeen met een hogedruk kwiklamp, smpt. 185-187⁰; m/e 330 (100%, M⁺), 329 (30%, M⁺-1), 253 (13%, M⁺-C₆H₅), 252 (15%); uv max (CH₃OH) 210 nm (log ε 4.58), 228 (4.50), [242 (4.49)], 258 (4.67), 299 (4.17), 336 (2.83), 352 (2.79); nmr (CS₂) δ 6.85 (t, H₆), 6.88-7.21 (m, 10H-φ), 7.24 (t, H₇), 7.28 (d, H₅), 7.45 en 7.79 (AB, H₂ en H₁, J_{AB} = 8.5 Hz), 7.62 (s, H₉ en H₁₀), 7.65 (d, H₈).

3-Jood-4-(3,5-dimethylfenyl)fenantreen (112) werd bereid in 45% opbrengst door bestraling van een oplossing van 1-(β-naftyl)-4-(3,5-dimethylfenyl)butenyn 20 en een equivalente hoeveelheid jodium in benzeen bij 360 nm, smpt. 164-167⁰; uv max (CH₃OH) 230 nm (log ε 4.48), 258 (4.66), [280 (4.23)], 292 (4.18), 305.5 (4.22), 338 (2.78), 353.5 (2.82); nmr (CS₂) δ 2.36 (s, 6H 2CH₃), 6.77 (s, 2H-φ ortho), 7.05 (s, 1H-φ para), 6.94 (t, H₆), 7.29 (t, H₇), 7.36 (d, H₅), 7.44 en 8.07 (AB, H₁ en H₂, J_{AB} = 8.5 Hz), 7.60 (s, H₉ en H₁₀), 7.65 (d, H₈).

3-Fenyl-4-(3,5-dimethylfenyl)fenantreen (113) werd bereid in 80% opbrengst door bestraling van een oplossing van 112 in benzeen met een hogedruk kwiklamp, smpt. 240-241⁰; uv max (CH₃OH) 232 nm (log ε 4.52), 258 (4.64), [290 (4.26)], 298 (4.21), 336 (2.44), 352 (2.55); nmr (CDCl₃) δ 2.18 (s, 6H 2CH₃), 6.73 (s, 2H-φ ortho), 6.85 (s, 1H-φ para), 6.92-7.18 (m, 6H), 7.39 (t, H₇), 7.58 en 7.90 (AB, H₂ en H₁, J_{AB} = 8.3 Hz), 7.61 (d, H₅), 7.74 (s, H₉ en H₁₀), 7.80 (d, H₈).

1-Fenylnaftaleen (92) werd verkregen in 2% opbrengst door bestraling van een oplossing van 1,4-difenylobutyne 3 in methanol in aanwezigheid van 100 mol % jodium gedurende 30 uur met een hogedruk kwiklamp. Het produkt 92 dat enig 1-phenyl-2-jodonaftaleen bevatte was een olie; m/e 204; uv max (CH₃OH) 224 en 287 nm. Het produkt was identiek aan het bestralingsprodukt van een oplossing van 1,4-difenylobutadieen in benzeen in aanwezigheid van jodium¹⁸⁷.

4-Fenylfenantreen (94) werd bereid in 55% opbrengst door bestraling van een oplossing van 1-(8-naftyl)-4-fenylbutyne 9 in hexaan bij 300 nm, smpt. 82-84° (lit.⁶⁶ 80.5-81.5°); m/e 254 (100%, M⁺), 253 (100%, M⁺-1), 252 (49%, M⁺-2), 250 (21%, M⁺-4), 239 (7%, M⁺-15), 177 (2%, M⁺-C₆H₅); uv max (CH₃OH) 223 nm (log ε 4.58), [227 (4.58)], [233 (4.49)], 254 (4.60), [259 (4.58)], [275 (4.36)], [282 (4.27)], 296 (4.13), 334 (2.62), 349 (2.68); nmr (CS₂) δ 6.95 (t, H₆), 7.29 (d, H₃), 7.32 (t, H₇), 7.36 (s, 5H-φ), 7.48 (d, H₂), 7.60 (d, H₅), 7.63 (s, H₉ en H₁₀), 7.66 (d, H₈), 7.73 (d, H₁).

4-(3,5-Dimethylfenyl)fenantreen (97) werd bereid in 65% opbrengst door bestraling van een oplossing van 1-(8-naftyl)-4-(3,5-dimethylfenyl)butyne 20 in benzeen/hexaan (1/1) bij 300 nm, smpt. 91-93°; uv max (CH₃OH) [227 nm (log ε 4.58)], [235 (4.55)], 254 (4.56), [260 (4.53)], [276 (4.28)], [282 (4.20)], 296 (4.12), 333 (2.72), 349 (2.71); nmr (CS₂) δ 2.32 (s, 6H 2CH₃), 6.92 (s, 3H-φ), 6.97 (t, H₇), 7.30 (d, H₃), 7.30 (t, H₇), 7.46 (d, H₂), 7.60 (s, H₉ en H₁₀), 7.64 (d, H₈), 7.66 (d, H₅), 7.71 (d, H₁).

4,5-Difenyylfenantreen (98) werd bereid in 65% opbrengst door bestraling van een oplossing van 1-(1-phenyl-7-naftyl)-4-fenylbutyne 11 in hexaan bij 360 nm, smpt. 169-171°; m/e 330 (100%, M⁺), 329 (88%, M⁺-1), 253 (98%, M⁺-C₆H₅), 252 (100%); uv max (CH₃OH) 230 nm (log ε 4.78), 282 (4.47), 292 (4.46), [310 (4.21)], 355 (2.82), 372 (2.72); nmr (CS₂) δ 6.43 (d, 4H-φ ortho), 6.91 (t, 4H-φ meta), 6.94 (m, 2H-φ para), 6.98 (d, H₃ en H₆), 7.40 (t, H₂ en H₇), 7.56 (s, H₉ en H₁₀), 7.64 (d, H₁ en H₈). De brede niet opgesplitste fenylsignalen bij 6.43 en 6.91 in tetrachloorethyleen (TCE) zijn bij +66° opgescherpt tot "eerste orde" dubletten en tripletten. De temperatuurafhankelijkheid van deze signalen wijst op vrije rotatie van de fenylgroepen bij hogere temperaturen.

1-(α-Naftyyl)fenantreen (99) werd bereid in zeer lage opbrengst door

bestraling van een oplossing van 1,4-di(α -naftyl)butenyn 16 in hexaan bij 300 nm. Vooral uitgangsstof werd teruggewonnen. Produkt 99 werd in 22% opbrengst bereid door bestraling van 16 in hexaan met een hogedruk kwiklamp in aanwezigheid van 100 mol % jodium. Op deze wijze werd ook 1-(α -naftyl)-2-joodfenantreen gevormd dat niet kon worden geïsoleerd. Een analytisch zuiver produkt 99 werd verkregen door sublimatie bij 110° (1 mm), gevolgd door kristallisatie uit methanol, smpt. 116-118° (lit.¹⁴⁵ 117.5-118°); m/e 304; uv max (CH₃OH) 216 nm (log ϵ 4.91), 220.5 (4.94), [249 (4.74)], 255 (4.78), [267 (4.53)], 277 (4.48), [284 (4.42)], 297.5 (4.37), 333 (2.69), 350 (2.43).

4-(α -Naftyl)fenantreen (100) werd bereid in 58% opbrengst door bestraling van een oplossing van 1-(8-naftyl)-4-(α -naftyl)butenyn 17 in benzeen/hexaan bij 300 nm, smpt. 150-152° (lit.¹⁴⁶ 108-110°; het in de literatuur beschreven produkt is waarschijnlijk sterk verontreinigd; de aanwezigheid van een absorptieband boven 300 nm met een grote extinctiecoëfficiënt, λ 327 nm (ϵ 16300), die zeer ongewoon is voor een fenantreenderivaat, wijst ook hierop); m/e 304, uv max (CH₃OH) [220 nm (log ϵ 4.84)], 225 (4.87), 250 (4.69), 275.5 (4.29), 285 (4.30), 297 (4.28), 333 (2.84), 349 (2.76); nmr (CS₂) δ 6.71 (t, H₆), 6.97-7.92 (m, 15H, waaronder bij 7.09 proton H₇).

4,5-Difenyiltrifenyleen (101) werd bereid in 60% opbrengst door bestraling van een oplossing van 1-(1-fenyl-9-fenantryl)-4-fenylbutenyn 13 in benzeen bij 360 nm, smpt. 150-152°; m/e 380 (100%, M⁺), 379 (29%, M⁺-1), 303 (53%, M⁺-C₆H₅), 302 (78%), 190 (6%); uv max (CH₃OH) [225 nm (log ϵ 4.56)], [260 (4.69)], 267 (4.76), 287 (4.60); nmr (CS₂) δ 6.40 (d, 4H- ϕ ortho), 6.85 (t, 4H- ϕ meta), 6.91 (m, 2H- ϕ para), 6.95 (d, H₃ en H₆), 7.44 (t, H₂ en H₇), 7.51 (k, H₁₀ en H₁₁), 8.34 (d, H₁ en H₈), 8.43 (k, H₉ en H₁₂).

4,5-Di(3,5-dimethylfenyl)trifenyleen (102) werd bereid in 65% opbrengst door bestraling van een oplossing 1-[1-(3,5-dimethylfenyl)-9-fenantryl]-4-(3,5-dimethylfenyl)butenyn 23 in hexaan bij 300 nm, smpt. 189-191°; uv max (CH₃OH) 261 nm (log ϵ 4.69), 269 (4.74), 291.5 (4.54); nmr (CS₂) δ 2.04 (s, 12H 4CH₃), 6.07 (s, 4H- ϕ ortho), 6.61 (s, 2H- ϕ para), 6.97 (d, H₃ en H₆), 7.41 (t, H₂ en H₇), 7.50 (k, H₁₀ en H₁₁), 8.32 (d, H₁ en H₈), 8.41 (k, H₉ en H₁₂). De temperatuurafhankelijkheid van het nmr spektrum wordt nader toegelicht in hoofdstuk 5.

1-Fenylbenzo[c]fenantreen (85) werd bereid in 50% opbrengst door be-

straling van een oplossing van 1-(3-fenantryl) 4-fenylbutenyn 12 in benzeen bij 360 nm in aanwezigheid van 5 mol % jodium, smpt. 109-113^o, m/e 304, uv max (CH₃OH) 227 nm (log ε 4.63), [248 (4.24)], [283 (4.57)], 288 (4.60), [318 (3.93)], 340 (3.68), nmr (CS₂) δ 6.79 (t, H₁₁), 7.08 (t, H₁₀), 7.55 (d, H₉), 7.54-7.99 (m, 8H, waaronder een singulet bij 7.70), 6.73-6.99 (breed asymmetrisch signaal, 5H), bij verlaging van de temperatuur scherpt het laatste signaal op, terwijl aan weerszijden hiervan zowel een triplet als een doublet ontstaan, bij 40^o zijn deze twee doubletten aanwezig bij δ 5.92 en 7.82, de twee tripletten bij δ 6.34 en 7.36 en een multiplet bij δ 6.82, die respectievelijk toegekend kunnen worden aan de ortho, meta en para protonen van de fenylring, de overige signalen zijn nagenoeg niet temperatuurafhankelijk, bij verhoging van de temperatuur scherpt het brede asymmetrische signaal op, er zijn bij +108^o in tetrachloorethyleen drie multipletten aanwezig bij δ 6.80, 6.86 en 6.92 (vgl. hoofdstuk 5).

1-(3,5-Dimethylfenyl)benzo[c]fenantreen (86) werd bereid in 45% opbrengst door bestraling van 1-(3-fenantryl)-4-(3,5 dimethylfenyl)butenyn 21 in benzeen bij 360 nm in aanwezigheid van 5 mol % jodium, smpt. 143-145^o, uv max (CH₃OH) 226 nm (log ε 4.66), 245 (4.32), 251.5 (4.32), [282 (4.61)], 287 (4.64), [307 (4.09)], 321 (3.94), [333 (3.81)], nmr (CS₂) δ 1.93 (breed singulet, 6H 2CH₃), 6.78 (t, H₁₁), 7.07 (t, H₁₀), 7.56 (d, H₉), 7.77 (d, H₁₂), 7.53-7.86 (multiplet, bestaande uit verschillende doubletten en/of singuletten, 7H), 6.43 (s, 1H-φ para), de ortho fenylprotonen vormen een zeer breed signaal gecentreerd bij δ 6.52. De temperatuurafhankelijkheid van het nmr spectrum zal nader worden toegelicht in hoofdstuk 5.

De verbindingen die bij bestraling, zoals beschreven is voor 87, na 6 uur nog geen cycliseringsprodukt gaven, werden bestraald met een hogedruk kwiklamp gedurende 16-30 uur in oplossingen van methanol, hexaan of benzeen, waaraan een equimolaire hoeveelheid jodium was toegevoegd. Onder deze omstandigheden bleken 1-(3,5 dimethylfenyl)-4-fenylbutenyn 5, 1,4-di(α-naftyl)butenyn 16 en 1-(1-broom-2-naftyl)-4-fenylbutenyn 10 te fotocycliseren in goede opbrengst. Aangetoond werd dat bestraling van de butenynen 4, 15 en 18 ook onder deze omstandigheden geen cycliseringsprodukten opleverde. Afgezien van teerprodukten van hoog molekulairgewicht werd alleen cis-trans isomerisatie waargenomen.

3.5.2. Fotocyclisering van 1,4-diarylbutenyne in aanwezigheid van jodium

Alle bestralingen van 1,4-diarylbutenyne in aanwezigheid van jodium en de eropvolgende isolering van de gevormde produkten geschieden op analoge wijze. Daarom wordt slechts van één verbinding de gevolgde procedure gegeven.

1-Fenyl-2-joodfenantreen (104) en 1,2-difenylfenantreen (105). Een oplossing van 1-(α -naftyl)-4-fenylbutynyn 6 (175 mg, 0.7 mmol) en jodium (175 mg, 0.7 mmol) in benzeen (1 l) werd bestraald in een pyrexbuis bij 360 nm gedurende 4-6 uur. Na afdestilleren van het oplosmiddel werd het residu gechromatografeerd over silicagel met als eluens benzeen/hexaan (1/3). Het ruwe van polaire produkten bevrijde eluaat werd daarna gezuiverd door kolomchromatografie over Al_2O_3 . Elutie met benzeen/hexaan (1/9) gaf in ongeveer 10% opbrengst 1-fenylfenantreen 87. Verdere elutie met benzeen/hexaan (1/6) gaf in 50% opbrengst 1-fenyl-2-joodfenantreen 104. Door sublimatie bij 150° (1 mm) en kristallisatie uit methanol werd een analytisch zuiver produkt 104 verkregen, smpt. $166-168^\circ$; m/e 380; uv max (CH_3OH) 214 nm ($\log \epsilon$ 4.61), 260.5 (4.89), [265 (4.86)], [280 (4.52)], [289 (4.40)], 297.5 (4.16), 329 (2.47), 337 (2.54), 345 (2.43), 353 (2.30); nmr (CS_2) δ 7.09-7.23 (m, 2H- ϕ), 7.27 en 7.51 (AB, H_9 en H_{10} , J_{AB} = 9.0 Hz), 7.34-7.64 (m, 5H), 7.73 (m, H_8), 8.06 en 8.32 (AB, H_3 en H_4 , J_{AB} = 8.8 Hz), 8.57 (m, H_5). Verdere elutie met benzeen/hexaan (1/4) gaf in ongeveer 5% opbrengst 1,2-difenylfenantreen 105. Door herhaalde kristallisatie uit methanol werd een analytisch zuiver monster verkregen, smpt. $150-151^\circ$; m/e 330 (100%, M^+), 329 (33%, M^+-1), 253 (20%, $M^+-C_6H_5$), 252 (24%); uv max (CH_3OH) 213 nm ($\log \epsilon$ 4.64), [225 (4.48)], 263.5 (4.81), 267 (4.81), [298 (4.24)], 330 (2.72), 343 (2.60), 350 (2.65), 355 (2.53); nmr (CS_2) δ 7.05 (s, 5H- ϕ), 7.07-7.28 (m, 5H- ϕ), 7.45-7.60 (m, H_6 en H_7), 7.51 (s, H_9 en H_{10}), 7.59 en 8.64 (AB, H_3 en H_4 , J_{AB} = 8.5 Hz), 7.74 (m, H_8), 8.62 (m, H_5).

Een goede synthese voor het produkt 105 is de bestraling van een gezuiverd monster van 104 in benzeen met een hogedruk kwiklamp. Hier toe werd een oplossing van 104 (380 mg, 1 mmol) in benzeen (350 ml) gedurende 20 uur bestraald met een Philips HPK 125W lamp. De benzeen-oplossing werd daarna gewassen met een $NaHSO_3$ oplossing en vervolgens met water. Na drogen op $MgSO_4$ werd het oplosmiddel verwijderd, waarbij een lichtgroen residu werd verkregen. Dit residu werd opgelost in tetra en vervolgens gechromatografeerd over Al_2O_3 . Elutie met benzeen/

3-Jood-4,5-difenylfenantreen (118) werd bereid in 26% opbrengst door bestraling van een oplossing van 1-(1-fenyl-7-naftyl)-4-fenylbutenyn 11 en een equivalente hoeveelheid jodium in benzeen bij 360 nm. Er werd in hoofdzaak ($\sim 40\%$) 4,5-difenylfenantreen 98 gevormd. Bovendien bleek een spoor 3,4,5-trifenylfenantreen gevormd te zijn, dat met massaspektroskopie werd aangetoond, maar niet uit het reaktiemengsel kon worden geïsoleerd. Het produkt 118 had een smeltpunt $135-140^{\circ}$; uv max (CH_3OH) 229 (4.62), 287 (4.46), [297 (4.40)], [319 (4.19)], 361 (2.88), 379 (2.81); nmr (CS_2) δ 6.98 (d, H_6), 7.36 (t, H_7), 7.35 en 8.05 (AB, H_1 en H_2 , $J_{AB} = 8.4$ Hz), 7.52 en 7.54 (s, H_9 en H_{10}), 7.58 (d, H_8), 5.96-7.16 (m, 10H); het laatste signaal bestaat uit een serie elkaar overlappende sterk verbrede signalen, die bij verlaging van de temperatuur tot -40° nauwelijks opscherpen. Toewijzing bleek evenwel niet mogelijk.

3-Jood-4,5-difenyltrifenyleen (119) werd bereid in 44% opbrengst door bestraling van een oplossing van 1-(1-fenyl-9-fenantryl)-4-fenylbutenyn 13 en een equivalente hoeveelheid jodium bij 360 nm, smpt. $254-260^{\circ}$; uv max (CH_3OH) 214 nm ($\log \epsilon$ 4.72), 272 (4.74), [290 (4.60)], [310 (4.32)]; nmr (CS_2) δ 6.97 (d, H_6), 7.39 (t, H_7), 7.44-7.65 (m, H_{10} en H_{11}), 8.03 en 8.09 (AB, H_1 en H_2 , $J_{AB} = 8.9$ Hz), 8.27-8.50 (m, H_9 en H_{12}), 8.26 (d, H_8), 6.0-7.2 (komplex multiplet dat toegekend moet worden aan de fenylprotonen. Bij verhoging van de temperatuur scherpt het niet opgesplitste multiplet van het spektrum, gemeten in AsCl_3 , op; bij $+70^{\circ}$ zijn er twee doubletten en een triplet aanwezig bij resp. δ 6.25, 6.49 en 6.59 en een opgescherpt multiplet bij δ 6.79-7.19. Bij verlaging van de temperatuur scherpt het spektrum, gemeten in CS_2 , eveneens op; er ontstaan bij -35° twee doubletten bij δ 6.07 en 6.28, toegewezen aan twee ortho protonen en twee tripletten bij δ 6.77 en 6.84 die respectievelijk met de doubletten gekoppeld zijn. De overige signalen, een opgescherpt complex multiplet bij δ 6.85-7.20 en δ 6.35-6.65 konden niet worden toegewezen. De temperatuurafhankelijkheid wijst erop dat 119 zich bij kamertemperatuur niet in een starre konformatie bevindt.

1-Fenyl-2-joodbenzo[c]fenantreen (114) werd bereid in 32% opbrengst door bestraling van een oplossing van 1-(3-fenantryl)-4-fenylbutenyn 12 en een equivalente hoeveelheid jodium bij 360 nm, smpt. $131-133^{\circ}$; uv max (CH_3OH) 232 nm ($\log \epsilon$ 4.59), [280 (4.61)], 287 (4.69), 296.5 (4.72), [314 (4.19)], [326 (4.02)], [337 (3.83)], 368 (2.66), 385 (2.39); nmr (CS_2) δ 6.93 (t, H_{11}), 7.09 (t, H_{10}), 7.48 (d, H_9),

7.52 en 8.16 (AB, H_4 en H_3 , $J_{AB} = 8.5$ Hz), 7.62 (s, 2H), 7.68 (s, 2H), 7.83 (d, H_{12}) en bij 6.76 (t, 1H- ϕ para) aan weerszijden geflankeerd door twee zeer brede signalen. Bij verlaging van de temperatuur treedt een opscherping op en er ontstaan bij $+12^\circ$ een doublet bij δ 5.70 (1H- ϕ ortho) gekoppeld met een triplet bij δ 6.38 (1H- ϕ meta) en een doublet bij δ 8.12 (1H- ϕ ortho) gekoppeld met een triplet bij δ 7.20 (1H- ϕ meta). Bij verhoging van de temperatuur treedt een opscherping op in het spektrum, gemeten in tetrachloorethyleen; bij $+108^\circ$ is een nog niet geheel opgescherpt signaal aanwezig bij δ 6.83. De temperatuurafhankelijkheid wijst op vrije rotatie van de fenylgroep bij kamertemperatuur (vgl. hoofdstuk 5).

1,2-Difenylnbenzo[c]fenantreen (115) werd bereid in 65% opbrengst door bestraling van een oplossing van 114 in benzeen met een hogedruk kwiklamp, smpt. 232-234 $^\circ$; uv max (CH₃OH) 228.5 nm (log ϵ 4.61), [245 (4.49)], [287 (4.66)], 294 (4.71), [325 (4.06)], 365 (2.80), 383 (2.51); m/e 380 (100%, M^+), 379 (20%, M^+-1), 303 (13%, $M^+-C_6H_5$), 302 (14%); nmr (CS₂) δ 6.77 (t, H_{11}), 7.02 (t, H_{10}), 7.48 (d, H_9), 7.55 en 7.90 (AB, H_3 en H_4 , $J_{AB} = 8.3$ Hz), 7.65 (s, 2H), 7.68 en 7.76 (AB, 2H, $J_{AB} = 8.5$ Hz), 7.85 (d, H_{12}), 6.57 (breed symmetrisch singulet, 5H) en 6.86-7.15 (breed asymmetrisch multiplet, 5H); de twee laatste signalen scherpen op bij verlaging van de temperatuur en er ontstaan bij -40° verschillende multipletten tussen δ 5.86 en δ 7.17. De temperatuurafhankelijkheid wijst op vrije rotatie van de fenylgroepen bij hogere temperaturen (vgl. hoofdstuk 5).

1-(3,5-Dimethylfenyl)-2-joodbenzo[c]fenantreen (116) werd in 36% opbrengst bereid door bestraling van een oplossing van 1-(3-fenantryl)-4-(3,5-dimethylfenyl)butenyn 21 en een equivalente hoeveelheid jodium in benzeen bij 360 nm, smpt. 200-203 $^\circ$; uv max (CH₃OH) 225 nm (log ϵ 4.56), 288 (4.60), 297 (4.65), [314 (4.17)], [327 (3.99)], 339 (3.75), 369 (2.57); nmr (CS₂) δ 1.56 (s, 3H CH₃), 2.34 (s, 3H CH₃), 5.30 (s, 1H- ϕ ortho), 6.37 (s, 1H- ϕ para), 6.93 (t, H_{11}), 7.09 (t, H_{10}), 7.48 (d, H_9), 7.48 en 8.14 (AB, H_4 en H_3 , $J_{AB} = 8.5$ Hz), 7.59 (s, 2H), 7.66 (s, 2H), 7.69 (s, 1H- ϕ ortho), 7.84 (d, H_{12}). De temperatuurafhankelijkheid van het nmr spektrum wordt nader toegelicht in hoofdstuk 5.

1-(3,5-Dimethylfenyl)-2-fenylbenzo[c]fenantreen (117) werd bereid in 75% opbrengst door bestraling van een oplossing van 116 in benzeen bij 360 nm, smpt. 182-184 $^\circ$; uv max (CH₃OH) 292 nm (log ϵ 4.66), [323 (4.06)], [339 (3.98)]; nmr (CS₂) δ 1.71 (breed singulet, 6H 2CH₃),

6.21 (s, 1H- ϕ para), 6.75 (t, H_{11}), 6.87-7.18 (m, 6H), 7.48 (d, H_9), 7.54 en 7.86 (AB, H_3 en H_4 , J_{AB} = 8.2 Hz), 7.64 (s, 2H), 7.66 en 7.74 (AB, 2H, J_{AB} = 8.5 Hz), 7.75 (d, H_{12}); de ortho protonen zijn uitgesmeerd over een groot frekwentiegebied. De temperatuurafhankelijkheid van het nmr spektrum wordt nader toegelicht in hoofdstuk 5.

3.5.3. Dimerisatie

Bestraling van 1-(2-benzo[c]fenantryl)-4-fenylbut-1-en-3-yn (14). Een oplossing van 14 ($5 \cdot 10^{-4}$ molair) in hexaan werd gedurende 2,5 uur onder stikstofatmosfeer bestraald bij 360 nm. Na verwijdering van het oplosmiddel werd het residu gescheiden door kolomchromatografie over Al_2O_3 . Met benzeen/hexaan (1/4) als eluens werd ongeveer 20% uitgangsstof teruggewonnen. Met benzeen/hexaan (3/2) werd in 39% opbrengst een fraktie van dimeren geëluëerd, waarvan de spektroskopische eigenschappen zijn beschreven in § 3.2.4. Met benzeen/chloroform (1/1) als eluens werd tenslotte een fraktie verkregen, waarvan het uv spektrum de karakteristieke absorptiebanden vertoonde van een benzo[c]fenantreen-systeem. Met behulp van ir werd de aanwezigheid van C=O en O-H strekvibraties aangetoond. 1-Fenylpentaheliceen 161, het verwachte cycliseringsproduct, kon niet worden gedetekteerd.

Bestraling van 1-(β -naftyl)but-1-en-3-yn (1) en 1-(β -naftyl)pent-1-en-3-yn (2). Een oplossing van 1 ($5 \cdot 10^{-4}$ molair) in hexaan werd gedurende 4 uur bestraald onder stikstofatmosfeer in een Rayonet reactor bij 300 nm. Na verwijdering van het oplosmiddel werd het residu gechromatografeerd over Al_2O_3 . Elutie met benzeen/hexaan (1/9) gaf een fraktie, waarin gaschromatografisch naast de uitgangsstof ook sporen van het cycliseringsproduct fenantreen 120 kon worden aangetoond. Elutie met benzeen/hexaan (1/3) gaf in ongeveer 20% opbrengst een fraktie van dimeren, waarvan de spektroskopische eigenschappen zijn beschreven in § 3.2.4. Na bestraling van oplossingen van 1 waarvan de concentratie was afgenomen, bleek de verhouding cycliseringsproduct/dimeer te zijn toegenomen. Zo waren na bestraling van een oplossing van 1 ($\sim 10^{-5}$ molair) met een hogedruk kwiklamp in het uv spektrum de karakteristieke absorpties van fenantreen zichtbaar, terwijl dat niet het geval was wanneer de concentratie van 1 ongeveer 10^{-4} - 10^{-3} molair bedroeg.

Hetzelfde resultaat werd verkregen na bestraling van 2 onder dezelfde omstandigheden.

3.5.4. Thermolyse

2-Benzylfenantreen (90). 1-(2-Methyl-1-naftyl)-4-fenylbutenyn **7** (190 mg) werd gedurende 1,5 uur verhit in een geëvacueerde buis bij 283°. Het roodbruine reaktiemengsel werd opgelost in benzeen en gechromatografeerd over silicagel met tetra als eluens. Het eluaat werd daarna gezuiverd door kolomchromatografie over Al_2O_3 . Elutie met tetra gaf in ongeveer 5% opbrengst 2-benzylfenantreen **90**. Een analytisch zuiver monster **90** werd verkregen door sublimatie bij 140°/1 mm Hg, gevolgd door kristallisatie uit methanol, smpt. 106-108° (lit. ¹⁴⁷ 107-109°); m/e 268 (100%, M^+), 267 (41%, M^+-1), 266 (11%, M^+-2), 265 (22%, M^+-3), 253 (8%, M^+-15), 252 (16%, M^+-16), 191 (24%, $\text{M}^+-\text{C}_6\text{H}_5$), 190 (7%), 189 (17%); uv max (CH_3OH) [248 nm ($\log \epsilon$ 4.77)], 253.5 (4.89), [269 (4.25)], [276.5 (4.26)], 283 (4.13), 294 (4.07), 316 (2.20), 324 (2.37), 331 (2.44), 344 (2.41), 347 (2.32); nmr (CS_2) δ 4.11 (s, 2H CH_2), 7.15 (s, 5H- ϕ), 7.29-7.81 (m, 5H), 7.57 (s, H_9 en H_{10}), 8.40-8.56 (m, H_4 en H_5).

*Thermolyse van 1-(α -naftyl)-4-fenylbutenyn **6*** onder identieke omstandigheden gaf alleen teerachtig materiaal. Er kon met behulp van alle spektroskopische technieken geen cycliseringsprodukt worden waargenomen. Alleen een geringe hoeveelheid uitgangsstof werd teruggewonnen. Thermolyse bij 175° en 200° gedurende 2 uur, uitgevoerd in de verwachting dat minder teerachtig materiaal gevormd zou worden en wellicht een cycliseringsprodukt waarneembaar zou zijn, gaf echter hetzelfde resultaat, hoewel meer uitgangsmateriaal **6** kon worden teruggewonnen.

BESCHOUWING OVER HET MECHANISME VAN DE FOTOCYCLISERING VAN
1,4-DIARYLBUT-1-EN-3-YNEN

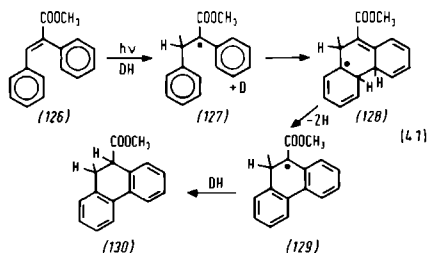
4.1. INLEIDING

In het voorgaande hoofdstuk is aan de hand van een groot aantal voorbeelden het preparatieve nut van de fotocycliserings-reaktie van 1,4-diarylbutenyne gedemonstreerd.

In dit hoofdstuk wordt ingegaan op vragen hoe deze reaktie tot stand komt. *i)* Vanuit welke toestand vindt de reaktie plaats: de eerste aangeslagen singulet-toestand (S_1), de eerste triplet-toestand (T_1) of een hoog vibratieniveau van de grondtoestand, "hot ground state"? *ii)* Heeft de reaktie een concerted, een radikaal of een ionogeen mechanisme? *iii)* Waarom vertonen bepaalde butenyne de reaktie geheel niet of niet onder bepaalde omstandigheden? *iv)* Is het reaktiemechanisme in aanwezigheid van jodium van hetzelfde type als zonder jodium?

De fotocyclisering van butenyne is te beschouwen als een valentieisomerisering. De literatuur geeft slechts enkele voorbeelden van fotocycliserings, waarbij een drievoudige band is betrokken en die als valentieisomeriseringen opgevat kunnen worden. Zo heeft Templeton⁹⁸ bij bestraling van difenylacetyleen in ethanol fenantreen geïsoleerd, terwijl in andere oplosmiddelen dimeren zijn verkregen. Kaplan¹¹³ beschrijft de vorming van fulveen en benzeen door bestraling van cis-hexadieenyn in de dampfase bij 253.7 nm. Deze reaktie is reversibel. Bestraling van benzeen bij 184.9 nm geeft behalve fulveen ook hexadieenyn. Deze cyclisering of valentieisomerisering verloopt ook thermisch¹¹⁴ boven 275° in de dampfase. In geen van beide gevallen is evenwel een mechanisme voorgesteld.

Bij de fotocyclisering van stilbenen met een elektronenzuigende groep op de centrale dubbele band ontstaat een 9,10-dihydrofenantreen, dat een isomeer is van de uitgangsstof¹⁴⁸. Voor de vorming van deze produkten heeft Srinivasan¹⁴⁹ aan de hand van bestralingsexperimenten met de methylester van α -fenylkaneelzuur 126 in gedeutereerde oplosmiddelen (CD_3OD en $CDCl_3$) het volgende

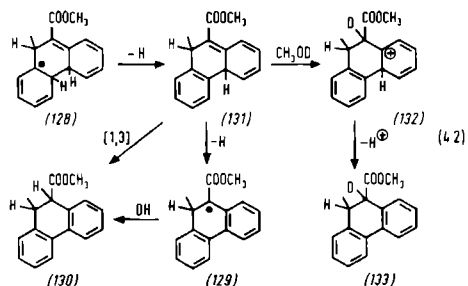


mechanisme opgesteld.

Door het stilbeen 126 (schema 4.1) wordt in de eerste aangeslagen toestand een waterstofatoom geabstraheerd van een donormolecuul DH (b.v. het oplosmiddel). Het radikaal 127 dat ontstaat kan cycliseren tot 128, dat door verlies van twee waterstofatomen opnieuw zal aromatiseren. Het reactieproces zal eindigen met de abstraktie van een waterstofatoom door het radikaal 129, waardoor het waargenomen dihydrofenantreen 130 ontstaat.

Dit mechanisme is echter zeker niet geheel juist bij bestraling in een alcoholische oplossing. Dit hebben wij kunnen aantonen door 126 te bestralen in CH_3OD , waarbij een dihydroproduct gefsoleerd wordt, waarin het waterstofatoom op C_9 voor 60% door deuterium is vervangen. Hebben we ook hier te maken met een radikaalmechanisme, dan kan in 130 geen deuterium aanwezig zijn. De vorming van CH_3O^{\bullet} radicalen is immers veel ongunstiger dan de vorming van $\cdot CH_2OH$ radicalen. De bindingsenergieën van een C-H band en van een O-H band in methanol zijn resp. 98.7 en 110.6 kcal/mol¹⁵⁰. Het gemak waarmee de O-H band verbroken wordt, impliceert dat een reactiemechanisme optreedt, waarbij polaire intermediairen een rol spelen. Voor de vorming van beide dihydroprodukten 130 en 133 bij bestraling in CH_3OD stellen we nu het volgende mechanisme voor (schema 4.2).

Analoog als boven vermeld, wordt het radikaal 128 gevormd, dat gemakkelijk kan aromatiseren tot het intermediair 131. Dit intermediair is te beschouwen als een cyclohexeenderivaat, waarvan bekend is dat zij in tegenstelling tot acyclische olefinen fotoprotonering kunnen ondergaan¹⁵¹. Dit opmerkelijke gedrag is toegeschreven aan cis-trans isomerisatie van het olefine, gevolgd



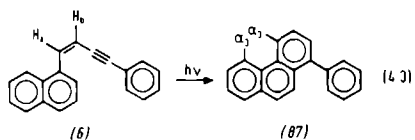
door protonering van de resulterende sterisch zeer belemmerde trans isomeer. Omdat sterisch zeer belemmerde olefinen een verhoogde basiciteit bezitten^{151,152}, wordt de opheffing van deze belemmering vergemakkelijkt door fotoprotonering in methanol. Deze drijfveer is in acyclische systemen niet aanwezig. Het intermediair 131 kan in competitie met de protonabstractie van CH_3OH , waardoor het kation 132 ontstaat, mogelijk ook snel aromatiseren door verlies van een waterstofatoom of een 1,3-waterstof shift. De waargenomen reactieproducten 133 en 130 ontstaan dan uit de intermediaren 132 en 129 door respectievelijk afgifte van een proton en abstractie van een waterstofatoom. Duidelijk is dat de aard van het oplosmiddel invloed heeft op het cycliseringsmechanisme.

Bij de fotocyclisering van de diarylbutenynen is gebleken dat het oplosmiddel invloed heeft op de cycliseringssnelheid. Hierbij rijst de vraag of ook hier het oplosmiddel en eventueel andere omstandigheden het mechanisme kunnen beïnvloeden. Na de bespreking van de aard van de aangeslagen toestand (§ 4.2.) wordt hierop nader ingegaan.

4.2. AARD VAN DE AANGESLAGEN TOESTAND

Teneinde te achterhalen vanuit welke toestand, S_1 , T_1 of "hot ground state", de fotocyclisering verloopt, zijn de volgende experimenten uitgevoerd. In een Rayonet reactor werden tegelijkertijd 10 monsters van een oplossing van 1-(α -naftyl)-4-fenylbutenyn 6 in hexaan bestraald en wel zódanig, dat elk monster met dezelfde hoeveelheid licht werd bestraald ("merry-go-round" appara-

tuur). Wat de verschillen zijn tussen elk monster is aangegeven in tabel 4.1. Na bestralen werd m.b.v. nmr spektroskopie de verhouding bepaald van de som van de cis en trans ethyleenprotonen H_b van het butenyn 6 en de angulaire α_3 -protonen van het fotoproduct 87. Hieruit werd het percentage 87 berekend t.o.v. de totale hoeveelheid uitgangsstof en fotoproduct.



TABEL 4.1 EFJEKT VAN SENSIBILISATOREN EN QUENCHER OP DE FOTOCYCLISERING VAN 1-(α -NAFTYL)-4-FENYLBUTENYN 6 IN HEXAAN

λ lamp nm	atmos- feer	butenyn konc. $\times 10^{-4}$ M	sensibilisator konc. $\times 10^{-4}$ M	E_T kcal/mol	percen- tage 87
300	N_2	6	0		39
300	lucht	6	0		50
300	O_2	6	0		67
300	N_2	6	30 benzofenon	69 ^a	33
300	N_2	6	120 benzofenon	69	32
300	N_2	6	180 benzofenon	69	37
300	N_2	6	120 methylan- trachinon	62 ^a	35
300	N_2	6	180 acetofenon	74 ^a	36
300	N_2	6	30 benzil	54 ^a	37
300	N_2	6	120 benzil	54	39
360	N_2	4	0		25
360	N_2	4	3 azuleen	31-39 ^b	23
360	N_2	4	6 azuleen	31-39	23

a. Ref. 153

b. ref. 154

Uit de tabel 4.1 blijkt dat in aanwezigheid van triplet-sensibilisatoren, zoals acetofenon, 2-methylantrachinon, benzofenon en benzil ($0-1.8 \times 10^{-2}$ molair) en overigens gelijke omstandigheden de opbrengst van 87 niet wordt verhoogd. Tevens blijkt dat bestraling van een oplossing van 6 in aanwezigheid van 100 en 200 mol % van de triplet-quencher azuleen gedurende 180 minuten bij 360 nm dezelfde omzetting geeft als wanneer geen azuleen wordt toegevoegd.

Uit deze experimenten kan gekonkludeerd worden dat een cyclisering vanuit de triplet-toestand zeer onwaarschijnlijk is. Dat de fotoreactie niet wordt geremd door zuurstof (maar zelfs versneld!) is hiermee in overeenstemming. Dit wijst erop dat radicalen met een lange levensduur niet aanwezig zijn. Bovendien zijn we er niet in geslaagd om met behulp van flash fotolyse* triplet-toestanden waar te nemen in een oplossing van 6 door directe meting van hun absorptiespectrum.

Dat de reactie vanuit een hoog vibratieniveau van de grondtoestand verloopt, dat bereikt wordt door "internal conversion" van de aangeslagen singulet-toestand, is eveneens zeer onwaarschijnlijk, omdat in oplossing een "hot ground state" van het molecuul zijn energie zeer snel zal overdragen aan botsende oplosmiddelmolekulen. Bij de door Kaplan¹¹³ en Hopf¹¹⁴ uitgevoerde fotochemische en thermische cyclisering van hexadieenyn tot benzeen in de gasfase is de mogelijkheid van cyclisering vanuit de "hot ground state" van het butenyn niet uitgesloten. Bij de in vergelijking veel grotere en minder vluchtige diarylbutenyne vindt thermisch echter onder hun ontledingstemperatuur geen cyclisering plaats (§ 3.2.5.).

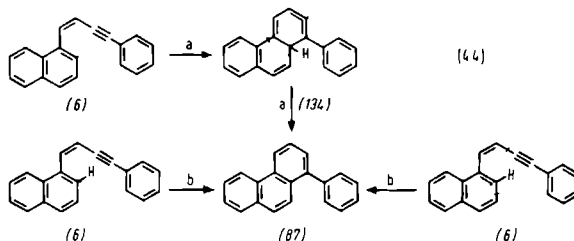
Op grond van bovenstaande redenering nemen we de eerste aangeslagen singulet-toestand aan als de toestand van waaruit de reactie verloopt. Deze aanname wordt nog gesteund door het feit dat acetylenen in de S_1 -toestand een niet lineaire trans konfiguratie¹⁵⁵ bezitten, wat zeer gunstig is voor de waargenomen ringsluiting.

* Deze experimenten zijn uitgevoerd door Dr. G.P. de Gunst, Gorlaeus Laboratorium, Leiden. Ik dank hem hartelijk voor de vriendelijke wijze waarop hij steun aan dit onderzoek heeft gegeven.

4.3.1. Bepaling reaktietype

In principe komen voor de ringsluitingsreactie drie typen van reaktiemechanismen in aanmerking: een concerted, een iono-geen en een radikaal mechanisme.

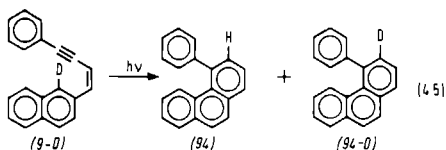
Een concerted mechanisme kan op twee manieren worden voorgesteld. Er vindt een electrocyclische ringsluiting plaats, waardoor er een band gevormd wordt tussen C_4 van het butenynsysteem en de aromatische ring op C_1 . Hierdoor wordt een "lineaire" alleen-structuur verkregen in een cyclisch systeem, waarin vervolgens een 1,5-sigmatrope H-shift plaats moet vinden. De intermediaire alleen-structuur, b.v. 134, is om sterische redenen niet erg aantrekkelijk (stap a in schema 4.4).



Ringsluiting en H-verhuizing verlopen simultaan in een fotochemisch symmetrie-toegestane $[\pi^2s + \sigma^2s]$ reactie¹⁵⁶. Dit mechanisme is ook zeer onwaarschijnlijk. Slechts een gedeelte van het aangeslagen π -systeem is dan betrokken bij de reactie, terwijl bovendien het waterstofatoom (of de fenylgroep) op een geometrisch zeer ongunstige positie terecht zou komen, namelijk binnen de nieuw-gevormde aromatische ring. Een symmetrie toegestane $[\pi^2a + \sigma^2a]$ reactie¹⁵⁶ is om dezelfde redenen eveneens erg onwaarschijnlijk (stap b in schema 4.4).

Een iono-geen mechanisme is, althans in apolaire media, eveneens niet aantrekkelijk. Het meest voor de hand liggend is daarom een cyclisering via een radikaal mechanisme. Teneinde het mechanisme van de ringsluitingsreactie nader te karakteriseren zijn de volgende experimenten uitgevoerd.

1. Indien de reactie concerted verloopt, dan moet bij bestralen van 1-(2-naftyl-1-d)-4-fenylbutenyn *9-D* een gedeutereerd 4-fenylfenantreen *94-D* gevormd worden (schema 4.5). Om dit na te gaan werden oplossingen van *9-D*, waarvan het deuteriumgehalte $85 \pm 5\%$ bedroeg, op de gebruikelijke wijze (§ 3.2.1.) bestraald in resp. methanol, hexaan en benzeen, totdat in het uv spectrum de karakteristieke absorptieband van *9-D* bij 325 nm verdwenen was. Na isolatie van het gevormde 4-fenylfenantreen werd massaspektrometrisch het percentage deuterium bepaald door vergelijking van de relatieve piekhoogten bij *m/e* 253, 254 en 255 met die van *94* en *94-D*. De resultaten zijn vermeld in tabel 4.2.



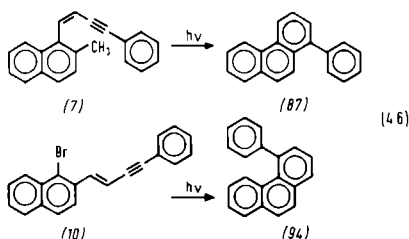
TABEL 4.2 PERCENTAGE 4-FENYLFENANTREEN-3-D (*94-D*) NA BESTRALING VAN 1-(2-NAFTYL-1-D)-4-FENYLBUTENYN IN VERSCHILLENDE OPLOSMIDDELEN T.O.V. TOTAAL AAN 4-FENYLFENANTREEN

oplosmiddel atmosfeer	methanol	hexaan	benzeen
N ₂		30 \pm 5	35 \pm 5
lucht	5 \pm 5	15 \pm 5	5 \pm 5

Door vergelijking van het nmr spectrum van één der reactiemengsels (benzeen, N₂) met dat van *94* en 4-fenylfenantreen-3-d *94-D* (zie exp. 7) werd vastgesteld, dat nagenoeg alle deuterium aanwezig was op C₃ van 4-fenylfenantreen.

2. Na bestraling van een butenyn, waarvan een ortho plaats van de arylgroep op C₁ geblokkeerd was door een methyl- of broomsub-

stituent, zoals in 7 of 10, kon geen fotoproduct worden geïsoleerd, waarbij deze substituenten nog aanwezig waren. Er bleek geen verhuizing te zijn opgetreden van de substituent tijdens de cyclisering maar een eliminatie (schema 4.6).



Uit dit experiment blijkt duidelijk, evenals uit experiment 1, dat geen of slechts voor een klein percentage een concerted reactie heeft plaatsgevonden.

3. Bij bestraling van een oplossing van 9 in benzeen onder stikstofatmosfeer werd in verschillende experimenten naast het fotoproduct 94 tevens een product (smpt. 70⁰) geïsoleerd, dat met behulp van de fysische en spektroskopische eigenschappen geïdentificeerd werd als bifenyl. Bestraling van alleen benzeen onder gelijke omstandigheden leverde geen bifenyl op.
4. Bij bestraling van een oplossing van 6 in hexaan ($4 \cdot 10^{-4}$ molair) in aanwezigheid van de radikaalscavenger di-*t*-butylnitroxide¹⁵⁷ ($4 \cdot 10^{-4}$ - 10^{-3} molair) bij 360 nm bleek de vorming van het fotoproduct 87 in het geheel niet te worden verhinderd. Hetzelfde percentage cycliseringsproduct werd gevonden wanneer wel of geen nitroxide werd toegevoegd. Werd aan een oplossing van 6 en deze radikaalscavenger een equimolaire hoeveelheid jodium toegevoegd, dan werd bij bestralen niet het 1-fenyl-2-joodfenantreen 104 maar alleen 1-fenylfenantreen 87 gevormd.

Hieruit blijkt dat het niet mogelijk is eventueel gevormde intermediaire radicalen behalve die van jodium af te vangen.

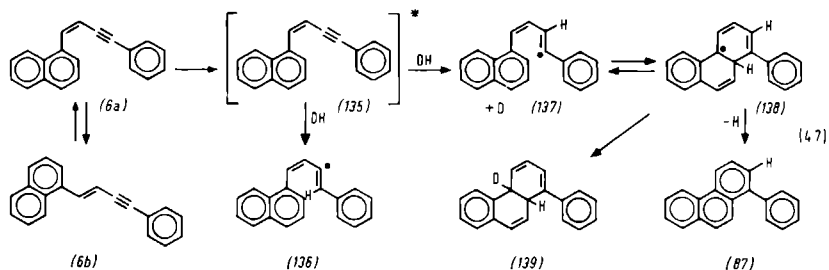
5. Gelijktijdige bestraling van oplossingen van **6** in hexaan ($5 \cdot 10^{-4}$ molair) onder N_2 -, lucht- of O_2 -atmosfeer in een "merry-go-round" bij 300 nm gaf een omzetting van 39, 50 en 67% (zie tabel 4.1).
 Gelijktijdige bestraling van oplossingen van **7** in hexaan ($7 \cdot 10^{-4}$ molair) onder stikstofatmosfeer of lucht in een "merry-go-round" bij 300 nm gaf een omzetting van resp. 15 en 80%. Hieruit blijkt duidelijk dat zuurstof een rol speelt bij het mechanisme.
6. Gelijktijdige bestraling van oplossingen van **6** in benzeen, hexaan en methanol ($5 \cdot 10^{-4}$ molair) in een "merry-go-round" bij 300 nm gaf een omzetting van resp. 20, 42 en 50%.
7. Gezien bovenstaande resultaten moest verondersteld worden dat het oplosmiddel van invloed was op het mechanisme. Om dit nader te onderzoeken werd een oplossing van **6** ($5 \cdot 10^{-4}$ molair) in methanol- $O-d$ bestraald bij 300 nm. Het cycliseringsproduct werd gezuiverd op de gebruikelijke wijze (§ 3.5.1.). Het massaspektrum, m/e 255 (89%, M^+), 254 (100%, M^+-1), 253 (68%, M^+-2), 252 (15%, M^+-3), 251 (21%, M^+-4), 240 (10%, M^+-15) correspondeerde met de aanwezigheid van één deuteriumatoom in het fotoproduct. Vergelijking van het nmr spektrum van de gedeuteerde verbinding met dat van **94** toonde slechts twee opvallende verschillen: Het ABC type spektrum van **94** bij δ 7.32 (d, H_3), 7.48 (t, H_2) en 7.73 (d, H_1) ppm bleek vervangen te zijn door een AB-spektrum bij δ 7.49 en 7.76 ppm ($J_{AB} = 8.3$ Hz). Dit wees erop dat het proton bij δ 7.32 ppm, gelokaliseerd op C_3 in **94**, was vervangen door deuterium. Uit de integratie bleek dat de deuterering was geschied in meer dan 95%.

Aan de hand van bovenstaande gegevens kunnen we nu tot een mechanisme komen voor de cyclisering van de diarylbutenynen.

4.3.2. Mechanisme bij bestraling in hexaan en benzeen

Bij bestraling in hexaan of benzeen blijkt het waterstofatoom op C_3 van 4-fenylfenantreen **94** zowel afkomstig te zijn van

het oplosmiddel alsook van het butenyn 9 zelf (exp. 1); bij bestraling in methanol echter hoofdzakelijk uit het oplosmiddel (exp. 1 en 7). Hieruit blijkt duidelijk dat een concerted mechanisme uitgesloten moet worden. Op grond van de experimenten 1, 2 en 3 is het redelijk te veronderstellen dat de fotocyclisering van 9 in hexaan of benzeen een radikaal proces is, dat uit verschillende stappen bestaat. Een schematische voorstelling van dit proces is gegeven in schema 4.7 voor de cyclisering van 6 tot 87.



Uit geometrische overwegingen kan aangenomen worden dat de ringsluiting verloopt via het cis butenyn 6a, dat zich in een fotochemisch evenwicht bevindt met de trans vorm 6b. Na absorptie van een stralingskwantum door cis-6a vindt er een reductie plaats: door het butenyn 6a wordt in de S_1 -toestand een waterstofatoom geabstraheerd van een donor DH. Door een intramoleculaire homolytische arylering in het gevormde radikaal 137 ontstaat het radikaal 138, dat door verlies van een waterstofatoom snel kan aromatiseren tot het eindproduct 87. Door Srinivasan¹⁴⁹ is een analoog reactiemechanisme vermeld voor de bestraling van stilbenen met elektronenzuigende substituenten op de centrale dubbele band tot de vorming van de isomere 9,10-dihydrofenantrenen (zie § 4.1.). Als waterstofdonor voor een aangeslagen butenynmolekuul kan op de eerste plaats fungeren het oplosmiddel. Dit kan bij bestraling in benzeen als oplosmiddel de vorming van bifenyl (exp. 3) verklaren: de primair gevormde fenylradikalen reageren met benzeen via een homolytische aromatische substitutiereactie¹⁶⁰. Ook kan als waterstofdonor optreden het radikaal 138. Dit kan de aanwezigheid van een deuteriumatoom verklaren in het eindproduct 87 bij de bestraling van 9-D in het geval weinig of geen zuurstof aanwezig is

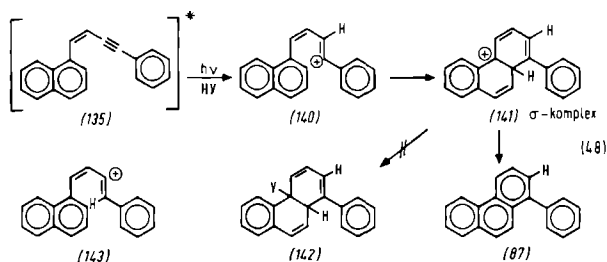
(exp. 1). Dat eventueel ook andere molekulen uit schema 4.7 als waterstofdonor kunnen optreden, moet niet uitgesloten worden geacht. Een variatie in dit mechanisme kan zich voordoen, wanneer het radikaal 138 een waterstofatoom (of een ander radikaal) opneemt in plaats van er een af te staan. Dit leidt tot het dihydroprodukt 139. De vorming van 139 uit 138 lijkt echter energetisch minder gunstig dan de vorming van 87 uit 138 door waterstofoverdracht aan 135. In aanwezigheid van een oxidatiemiddel, zoals zuurstof, is de vorming van 139 zelfs uitgesloten, omdat 138 zeer gemakkelijk zal aromatiseren onder invloed van zuurstof (vgl. de vorming van fenantreen uit 4a,4b-dihydrofenantreen in aanwezigheid van zuurstof¹⁶²). Hieraan kan tevens de katalytische werking van zuurstof worden toegeschreven (exp. 5). Het is niet bekend of deze oxidatie verloopt vanuit de grondtoestand of vanuit een aangeslagen toestand van 138.

Het feit dat niet een van de intermediaire radicalen uit schema 4.7 afgevangen kan worden met behulp van een radikaal-scavenger (exp. 4) impliceert dat de vorming van 87 uit 137 een zeer snel proces is. Dientengevolge is het redelijk te veronderstellen dat de abstraktie van een waterstofatoom (135→137) de snelheidsbepalende stap is. De snelheidskonstante van abstraktie van waterstof van benzeen is kleiner dan van hexaan, omdat de aktiveringsenergie in het eerste geval veel hoger is; de bindingsenergieën¹⁵⁰ van de C-H banden in benzeen en hexaan zijn namelijk 102.7 en 98.7 kcal/mol. Het verschil in reaktiesnelheid in benzeen en hexaan als oplosmiddel is met dit mechanisme dan ook in overeenstemming.

Uit het aangeslagen butenyn 135 kan in principe door waterstofabstraktie van een donor DH behalve het radikaal 137 ook het radikaal 136 ontstaan. De vorming van 137 is wellicht energetisch gunstiger door mogelijke konjugatie met de fenyling. Verder is het radikaal 136 niet in staat om een zesring overgangstoestand te vormen voor de intramoleculaire cyclisering en zal daardoor onder afgifte van een waterstofatoom de uitgangsstof teruggeven.

4.3.3. Mechanisme bij bestraling in methanol

Bij bestraling in methanol-D₂O wordt in het fotoproduct 94 deuterium ingebouwd en wel uitsluitend op C₃ in 94 (exp. 7). Deze bevinding toont aan dat het alcoholische oplosmiddel liever een proton dan een waterstofatoom afgeeft aan de drievoudige band. Dit suggereert een ionogeen mechanisme, dat men zich strikt formeel aldus kan voorstellen (schema 4.8).



Verondersteld wordt dat bij bestraling in een protisch medium, HY, het butynyn 6 in de S₁-toestand geprotoneerd wordt, waarbij het intermediaire vinylkation 140 ontstaat. Analoge reacties van de fotoprotonering van ethyleenbanden zijn uitvoerig bestudeerd. Zo hebben recente studies¹⁵¹ aangetoond dat zowel de fotogesensibiliseerde als de direkte bestraling van cyclohexenen en cycloheptenen in protische media resulteren in een door licht geïnduceerde protonering van de dubbele band, gevolgd door grondtoestand reacties van het ontstane carboniumion intermediair. Gevonden werd dat fotoprotonering van ongesubstitueerde en fenyl gesubstitueerde cyclohexenen en cycloheptenen in tegenstelling tot die met alkyl- en alkoxy substituenten slechts optrad in aanwezigheid van toegevoegd mineraal zuur. Dit werd toegeschreven aan de geringere basiciteit van deze verbindingen in de aangeslagen toestand. Het is waarschijnlijk dat de acetyleengroep vanwege zijn elektronegatief karakter ook in de S₁-toestand basischer is dan de ethyleengroep, waardoor zelfs methanol reeds een goede protodonor is.

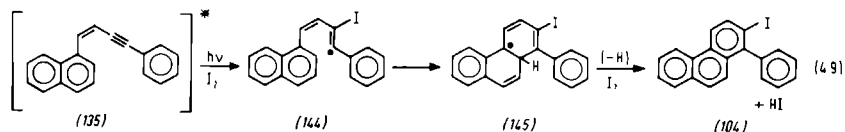
Het aldus verkregen kation 140, dat energetisch en sterisch gunstiger¹⁵⁸ is dan 143, kan door een elektrofiele aromatische

substitutie in de grondtoestand het intermediaire kation 141 geven, dat door protonabstractie het 1-fenylfenantreen 87 oplevert. Produkten zoals 142, waarbij een anion wordt opgenomen, zijn niet waargenomen. Dit is niet verwonderlijk, aangezien ook hier, zoals bij de radikaalreactie, geldt dat 87 stabiel is dan eventuele dihydroaromaten.

Door verschillende onderzoekers¹⁵⁹ is erop gewezen dat foto-protonering van een dubbele band in methanol een zuur gekatalyseerde reactie kan zijn. Als katalysator zou dan dienen het tijdens bestralen uit methanol en zuurstof ontstane HCOOH. Dit is in ons geval uitgesloten, omdat de bestralingen uitgevoerd zijn bij 300 nm, waarbij methanol niet absorbeert. Een controleëxperiment heeft bovendien aangetoond dat 6 bij opkoken in azijnzuur in afwezigheid van licht geen zuur gekatalyseerde cyclisering ondergaat.

4.3.4. Mechanisme bij bestraling in aanwezigheid van jodium

De in § 3.2.2. beschreven resultaten van de cyclisering van butenynen in aanwezigheid van jodium vertonen verwantschap met de eerder beschreven cyclisering (§ 4.3.2.) onder anaerobe omstandigheden. Het mechanisme voor de vorming van 1-fenyl-2-joodfenantreen 104 bij de bestraling van 1-(α -naftyl)-4-fenylbutenyn 6 in aanwezigheid van één equivalent jodium kan men zich formeel voorstellen, zoals is weergegeven in schema 4.9.



In eerste instantie wordt het radikaal 144 gevormd door additie van een jodiumradikaal aan het butenyn in de S_1 -toestand, gevolgd door een homolytische aryltering, die leidt tot het intermediaire cycliseringsprodukt 145. Aromatisering levert vervolgens het joodderivaat 104 op. De waterstofabstractie kan in dit geval goed door een jodiumradikaal gebeuren.

De specifieke vorming van een joodarylaromaat uit een butenynsysteem verloopt alleen in aanwezigheid van licht. In principe kan het radikaal 144 ook gevormd worden uit een butenyn en thermisch geïnduceerde jodiumradikalen. Onder deze omstandigheden vindt echter zeer snel cis-trans isomerisatie plaats. Hierdoor wordt de cycliseringsreactie verhinderd, omdat de afstand tussen de betrokken koolstofatomen te groot is in de trans,trans-configuratie.

4.3.5. Diarylbutenynen die niet fotocycliseren

In deze paragraaf worden een aantal diarylbutenynen die niet fotocycliseren, getoetst aan de in § 4.3.1. voorgestelde reactiemechanismen.

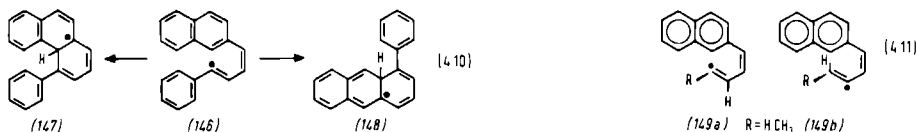
De cycliseringssnelheid van de 1,4-diarylbutenynen is sterk afhankelijk van de aard van de arylgroep. Bevindt zich op C_1 van het butenynsysteem een fenylgroep, zoals in 3, dan treedt slechts zeer langzaam cyclisering op in vergelijking met verbindingen, die op C_1 een naftyl- of fenantrylgroep bezitten, zoals 6 en 12. Wordt de fenylgroep op C_1 evenwel vervangen door een 3,5-dimethylfenylgroep, zoals in 5, dan neemt de reactiesnelheid aanzienlijk toe. Het is onwaarschijnlijk dat de additie van een waterstofatoom in de S_1 -toestand door introductie van twee methylgroepen veel gemakkelijker zal verlopen. Het gevonden resultaat stemt beter overeen met de relatieve reaktiviteiten van de verschillende posities in benzeenderivaten tegenover radicalen. De relatieve snelheden van bijvoorbeeld de fenylering¹⁶⁰ van de ortho plaatsen van toluëen, mesityleëen en naftaleëen ten opzichte van benzeen zijn respectievelijk 1.7, 11.6 en 24. Wanneer zich op de para plaats van de fenylgroep een methoxygroep bevindt, zoals in 4, dan wordt geen cycliseringsproduct gevonden. Dit is niet verwonderlijk, omdat deze substituent nauwelijks of geen invloed zal hebben op de ortho posities ten opzichte van de butenyngroep.

De cycliseringsrichting blijkt niet te worden bepaald door de arylgroep op C_4 . Altijd wordt een eenduidig fotoproduct gevonden, waarbij cyclisering heeft plaatsgevonden tussen C_4 van het butenynsysteem en de ortho posities van de arylgroep op C_1 , zelfs indien een α -naftyl- of 3,5-dimethylfenylgroep op C_4 aan-

wezig is. Ofschoon de additie van een waterstofatoom in principe zowel mogelijk is aan een aangeslagen ethyleenband als aan een aangeslagen acetyleenband, blijkt de vorming van een arylvinylradikaal sneller dan die van een arylalkylradikaal. Mogelijk speelt ook de gunstiger konformatie van het eerste radikaal een rol, omdat dit in tegenstelling tot het arylalkylradikaal een cycliseringsprodukt kan opleveren.

Bij verbindingen, waarbij de arylgroep op C_1 twee mogelijkheden biedt om te cycliseren, verloopt de cyclisering altijd via dat intermediair, dat het grootste aantal aromatische ringen bezit; dat wil zeggen, dat het eindprodukt wordt verkregen via het intermediair met de hoogste resonantieenergie. Bijvoorbeeld bij de bestraling van **9** zouden de intermediairen **147** en **148**, analoog aan **138**, mogelijk kunnen zijn met respectievelijk twee en één aromatische ring(en). De ringsluiting verloopt echter slechts via **147** (schema 4.10), omdat geen spoor van 1-fenylantraceen **95** gevonden is.

Wanneer de arylgroep op C_4 van het butenynsysteem vervangen wordt door een methylgroep of een waterstofatoom, zoals in **1** en **2**, dan vindt er alleen bij zeer lage concentraties cyclisering plaats. Bij hogere concentraties treden alleen dimerisaties op. Mogelijk wordt de kans op vorming van het intermediaire radikaal **149a**, analoog aan **137**, verminderd, omdat dit radikaal niet voldoende gestabiliseerd wordt door resonantie. Hoewel er in dit geval een voorkeur is voor het radikaal **149b** t.o.v. **149a**, is er geen produkt aangetoond met een vijftringstructuur.



Deze verklaring speelt zeker geen rol bij de dimerisatie van 1-(2-benzo[c]fenantryl)-4-fenylbutenyn **14**.

Dimerisatie van molekulen met dubbele banden, die in konjugatie staan met een aromatisch systeem, komt vaak voor bij directe bestraling, vanuit de S_1 -toestand, of onder fotogesensibiliseerde

omstandigheden, vanuit de T_1 -toestand¹⁶¹. Dat dimerisatie bevoordeeld wordt boven cyclisering, kan daarom wellicht worden verklaard door aan te nemen, dat in de S_1 -toestand de snelheid van dimeervorming veel groter is dan de snelheid waarmee cyclisering optreedt, of door aan te nemen, dat er zeer snel $S_1 \rightarrow T_1$ "intersystem crossing" plaatsvindt, gevolgd door dimerisatie. Mogelijk spelen bij het eerste proces excimeren een rol. Deze gedachten-gang wordt evenwel niet gesteund door exakte gegevens, omdat de dimerisatie niet nader is onderzocht.

Het niet cycliseren van 1-(4-carboxymethyl-1-naftyl)-4-(3,5-dimethylfenyl)butenyn 18 is waarschijnlijk te wijten aan een snelle $S_1 \rightarrow T_1$ "intersystem crossing".

4.4. EXPERIMENTEEL GEDEELTE

De algemene opmerkingen gemaakt in § 2.7.1. gelden ook voor de experimenten die hier worden beschreven.

9-Carboxymethyl-9,10-dihydrofenantreen-9-d (133). Een oplossing van de methylester van α -fenylnaëlofzoor 126 (smpt. 77°) in methanol O-d (4.3×10^{-3} molair) werd gedurende 8 uur bestraald onder N₂-atmosfeer in een kwartsvat bij 300 nm. Na verwijdering van het oplosmiddel werd het residu gechromatografeerd over Al₂O₃ met benzeen/hexaan (1/9) als eluens. Het dihydrofenantreen werd verkregen in ongeveer 70% opbrengst en werd gekarakteriseerd door zijn spektra. Het massaspektrum toonde een molekuulion piek bij m/e 239 wat korrespondeerde met één deuterium in het molekuul. Het nmr spektrum in CS₂ van de niet-gedeutereerde dihydroverbinding 130, verkregen op identieke wijze bij bestralen in methanol, toonde absorpties bij δ 7.64-7.48 (m, 2H), 7.30-7.02 (m, 6H) 3.64 (t, 1H proton H₉), 3.35 (s, 3H CH₃) en vier doubletten bij δ 3.23, 3.08, 2.93 en 2.79 (2H, CH₂, J_{av} 6.2 Hz). Een nmr analyse van de gedeutereerde dihydroverbinding 133 toonde aan dat de vier doubletten veranderd waren in vier singuletten en dat het triplet bij δ 3.64 bijna geheel verdwenen was. Het triplet dat nog aanwezig was, korrespondeerde met een deuteriumgehalte van 60%.

1-(2-Nafty1-1-d)-4-fenylbutenyn (9-D). Aan een oplossing van 1 broom-2-methylnaëftaleen⁵⁴ 43 (6.63 g, 0.03 mol) in absolute ether (100 ml) onder N₂ atmosfeer werd een 20%-oplossing van n-butyllithium (30 ml) in hexaan toegedruppeld. Na 30 minuten roeren bij kamertemperatuur werd zeer langzaam O₂ toegevoegd. Na afloop van de reaktie werd water toegevoegd en geëxtraheerd met ether. De etherlaag werd met water gewassen tot neutraal en daarna op MgSO₄ gedroogd. Indampen van de etherische oplossing gaf 2-methylnaëftaleen 1 d. Deze verbinding werd op analoge wijze als beschreven is in § 2.7.3. omgezet in het trifenylofosfoniumzout van het bromide van deze verbinding. Een Wittig reaktie van het zout met fenylpropargylaldehyde 33 (§ 2.7.4.) gaf het 1 (2-nafty1-1-d) 4 fenylbutenyn 9-D, waarin volgens een nmr analyse het deuteriumgehalte ongeveer 85% bedroeg.

KONFORMATIES EN THERMODYNAMISCHE GROOTHEDEN VAN ENIGE STERISCH BELEMMERDE FENYLAROMATEN

5.1. INLEIDING

Een van de interessante eigenschappen van sterisch belemmerde polycyclische aromaten is dat zij chiraal zijn. Daardoor kunnen zij, althans in principe, gesplitst worden in optische antipoden. Het bekendste voorbeeld hiervan is wel het reeds in 1956 gesynthetiseerde hexaheliceen¹⁶⁶ 252. Van deze verbinding zijn niet alleen optisch actieve enantiomeren verkregen, maar bovendien is aangetoond dat bij het smeltpunt racemisering optreedt. Zeer recent zijn door Martin¹⁶⁴ de aktiveringsenergieën bepaald voor de racemisering in oplossing van hexaheliceen en ook van de benzologen hepta-, okta- en nonaheliceen (resp. 35.6, 41.1, 41.6 en 42.3 kcal/mol). Hij toont aan dat de racemisering van deze verbindingen niet verloopt via een verbreking van bindingen, gevolgd door een ringsluiting, maar via een transition-state, waarin de ringen bij hogere temperatuur langs elkaar heen schuiven. De chiraliteit kan ook bij de lagere helicenen optreden, mits er voldoende grote groepen zijn die het molekuul spiraalvormig maken, zoals¹⁶⁹ in 4,5,8-trimethylfenantreen-1-azijnzuur 249.

In tabel 5.1 zijn enige gegevens uit de literatuur over dergelijke verbindingen bijeengebracht.

Om de thermische racemisering van dergelijke optisch actieve verbindingen te onderzoeken komt op de eerste plaats een onderzoek met behulp van de polarimeter in aanmerking. Uit de vermindering van draaiing in afhankelijkheid van de temperatuur en de tijd kan dan de aktiveringsenergie bepaald worden. Uit deze energiebarrières voor racemisatie kan een indruk verkregen worden van de grootte van de "non-bonded" interakties in de bijna vlakke overgangstoestand bij dit type verbindingen. Verder kan, indien het molekuul een diastereotope groep bezit, de racemisatiesnelheid ook worden bepaald door gebruik te maken van de temperatuurafhankelijkheid van het nmr spektrum van de diastereotope protonen. Dit kan echter slechts gebeuren, indien deze protonen magne-

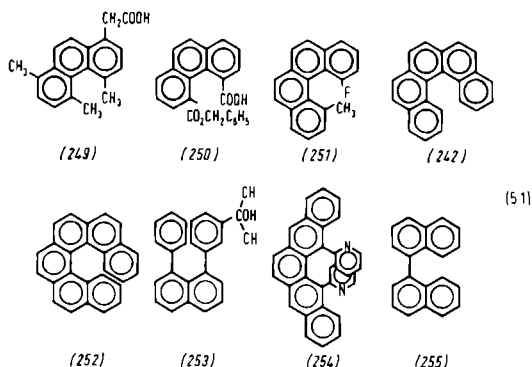
TABEL 5.1 THERMODYNAMISCHE KONSTANTEN VAN RACEMISERING OF ROTATIE VAN ENIGE POLYCYCLISCHE AROMATEN

No.	E_a (kcal/mol)	ΔG^\ddagger ($^\circ K$)** (kcal/mol)	mechanisme	methode	ref.
249		23.4*(297.8)	racemisering	polarimeter	169, 170
250	16.5	14.4*(297.8)	racemisering	nmr	170
251	31.3	31.5*(297.8)	racemisering	polarimeter	168
242	23.5	24.1 (300)	racemisering	polarimeter	165
252	35.6	36.2 (300)	racemisering	polarimeter	164
253	15.4*	16.4 (298)	rotatie	nmr	171
254	10.6*	16.2 (303)	racemisering	nmr	174
255	22.5	23.5*(297.8)	racemisering	polarimeter	241

* Berekend met behulp van in de literatuur gegeven thermodynamische konstanten en halfwaarde tijden.

** ΔG^\ddagger -waarden, die in de literatuur vermeld zijn voor inversie, zijn omgezet voor racemisatie.

tisch niet equivalent zijn en indien de energiebarrière die de enantiomere vormen van elkaar scheidt van de juiste grootte orde is voor het nmr bereik (9-25 kcal/mol). Wordt namelijk een molekuul ten gevolge van de temperatuur achiraal, dan is dit te detecteren doordat de diastereotopie verdwijnt.



In tabel 5.1 is aangegeven op welke wijze bij de verschillende verbindingen de racemisering is bestudeerd. Bovendien zijn enkele verwante verbindingen opgenomen, waarbij geen racemisering is waargenomen.

Uit de literatuur blijkt dat er voor het splitsen in enantiomeren van een benzofid systeem een minimum non-bonded interactie noodzakelijk is, die overeenkomt met die bij 4,5-dimethylfenantreen. Dit verklaart, waarom het tot nu toe niet gelukt is om benzo[c]fenantreen in enantiomeren te scheiden.

In de literatuur zijn nagenoeg geen verbindingen bekend die een overgang vormen tussen de alkyl gesubstitueerde fenantreenen en benzo[c]fenantreenen enerzijds, waarbij de belemmering voornamelijk veroorzaakt wordt door de overcrowding van de substituenten, en de volledig aromatische helicenen anderzijds, waarbij de belemmering door overlap van de benzeenringen geschiedt. Slechts bij het 1,8-difenylnaftaleen 253 en bij 13,14-bis-(2-pyridyl)pentafeen 254 wordt de belemmering ook door arylgroepen veroorzaakt 171,174.

Zoals vermeld is in hoofdstuk 3, is het mogelijk om via de nieuwe fotocycliseringsreactie van 1,4-diarylbutenynen molekulen te synthetiseren met sterisch belemmerde fenylgroepen, zoals 1-fenylbenzo[c]fenantreen en 4,5-difenylnantreen. Deze verbindingen kunnen beschouwd worden als molekulen met gelijke overcrowding als bij de helicenen, maar waarschijnlijk met een grotere flexibiliteit door de aanwezigheid van de enkelvoudige banden.

De konformatie van de fenylsubstituenten in 4,5-difenylnantreen 101 en 4,5-difenylnantreen 98 is goed te vergelijken met die van de pyridylringen in 13,14-bis-(2-pyridyl)pentafeen¹⁷⁴ 254 en 3,6-dihydroxy-4,5-bis-(2-pyridyl)fenantreen¹⁷². Uit een röntgenonderzoek van het 2,7-dibroomderivaat van de laatste verbinding is gebleken dat de pyridylringen een kleine hoek maken met het fenantreen gedeelte en bijna parallel ten opzichte van elkaar staan. Bovendien blijkt dat er een non-bonded intramoleculaire afstand van 2.81 Å aanwezig is tussen C₂ van de ene pyridinering en C₂' van de andere pyridinering. De verwringing van het fenantreenmolekuul is verdeeld over het gehele molekuul. De overcrowding van 98 en 101 blijkt uit uv, nmr en massaspektros-

kopie en is reeds besproken in hoofdstuk 3.

Men kan zich afvragen of uit de temperatuurafhankelijke nmr spektra van de gesynthetiseerde verbindingen gegevens verkregen kunnen worden, die duiden op racemisering, zoals beweerd wordt bij 254, of die duiden op interne rotatie van de fenylgroepen, zoals aangetoond wordt bij 253. Om op eenvoudiger wijze de thermodynamische grootheden voor dit type verbindingen te bepalen zijn een reeks sterisch belemmerde aromaten gesynthetiseerd met 3,5-dimethylfenylgroepen; introductie van de methylsubstituenten elimineert namelijk de koppeling tussen ortho protonen, wat de interpretatie van de spektra aanzienlijk vereenvoudigt. De resultaten van dit onderzoek worden in dit hoofdstuk beschreven. De syntheses van deze verbindingen zijn reeds vermeld in hoofdstuk 3.

5.2. RESULTATEN EN DISKUSSIE

De door ons onderzochte verbindingen, de 1-(3,5-dimethylfenyl)benzo[c]fenantrenen 86, 117, 234 en 116 (schema 5.2) en 4,5-di(3,5-dimethylfenyltrifenyleen 102, moeten evaneens chiraal zijn en bezitten daardoor ook een mogelijkheid tot racemisering. In principe zijn bij de chirale fenylaromaten drie verschillende bewegingen van de fenylgroep ten opzichte van het grotere aromaatgedeelte voor te stellen. *i)* De fenytringen draaien om de $C_\phi-C_{Ar}$ band aan één zijde van de arylgroep, ook bij verhoging van de temperatuur; dit is dus een rotatieproces en geen racemisering. *ii)* De fenytringen draaien om de $C_\phi-C_{Ar}$ band, terwijl bij hogere temperatuur de arylgroep gemiddeld een vlakke structuur aanneemt, waardoor het molecuul achiraal wordt; dit heeft racemisering tot gevolg. *iii)* De fenytring maakt om de $C_\phi-C_{Ar}$ band een heen en weer gaande beweging om de arylgroep heen, waardoor de methylgroepen, wanneer dit proces snel is, een gelijke shielding onder vinden; ook in dit geval heeft dit racemisering tot gevolg. Bij 102 ondergaat het molecuul dan inversie, vergezeld van een synchroon optredende rotatie van de fenylgroepen.

In het nmr spektrum verwachten we in alle gevallen twee signalen voor de methylgroepen in geval van slow exchange, maar slechts één scherp signaal bij een snel uitwisselingsproces. Met nmr is

derhalve niet uit te maken of we te maken hebben met racemisering, dan wel rotatie. Thermodynamische gegevens uit temperatuurafhankelijke spektra kunnen dan ook niet zonder meer worden toegekend aan een van deze drie processen. Zekerheid over racemisering wordt alleen verkregen met zuivere enantiomeren en een polarimetrische methode. Met nmr kan slechts tot een racemisatieproces gekonkludeerd worden, indien diastereotope protonen aanwezig zijn.

5.2.1. Temperatuurafhankelijke nmr spektra

In tegenstelling tot de gesubstitueerde 1-(3,5-dimethylfenyl)benzo[c]fenantrenen blijken de methylabsorpties in het nmr spektrum in CS_2 van de gesubstitueerde 4-(3,5-dimethylfenyl)fenantrenen 97, 112 en 113 (§ 3.2.) tot -90° temperatuuronafhankelijk te zijn. Dit impliceert dat de fenylgroepen van de laatste verbindingen zelfs bij -90° nog vrij roteren. Bij deze verbindingen is niet nagegaan of hier sprake is van een chiraal of een achiraal molecuul. Door bromering van een methylgroep zou dit wellicht mogelijk zijn. In vergelijking met het 4,5-dimethylfenantreen 249 hebben deze verbindingen een nagenoeg gelijke sterische belemmering. Te verwachten is dan ook dat deze verbindingen een ongeveer gelijke aktiveringsenergie voor racemisering bezitten.

Wanneer het nmr spektrum van een oplossing van 1-(3,5-dimethylfenyl)-2-fenylbenzo[c]fenantreen 117 in tetrachloorethyleen (TCE) gemeten wordt bij voldoende hoge temperatuur ($+58^\circ\text{C}$), dan is er een scherp singulet aanwezig bij δ 1.74 ppm van de CH_3 -groepen en een door een meta koppeling verbreed singulet bij δ 6.20 van de twee ortho protonen van de fenylgroep op C_1 . Bij lagere temperatuur daarentegen verbreden deze signalen en splitsen op in twee singuletten met gelijke intensiteit, CH_3^{X} en CH_3^{Y} resp. $\text{H}_{\text{ortho}}^{\text{X}}$ en $\text{H}_{\text{ortho}}^{\text{Y}}$. De coalescentietemperatuur (T_c) van de methylgroepen ligt bij $+6^\circ\text{C}$. In figuur 5.1 zijn de drastische veranderingen van het methylsignaal, die optreden in het nmr spektrum van 117 in TCE, afgebeeld. Analoge temperatuurafhankelijke nmr spektra in CS_2 en TCE zijn gevonden voor benzo[c]fenantrenen, waarin de fenylgroep op C_2 vervangen is door een waterstofatoom 86, jodiumatoom 116 of methylgroep 234.

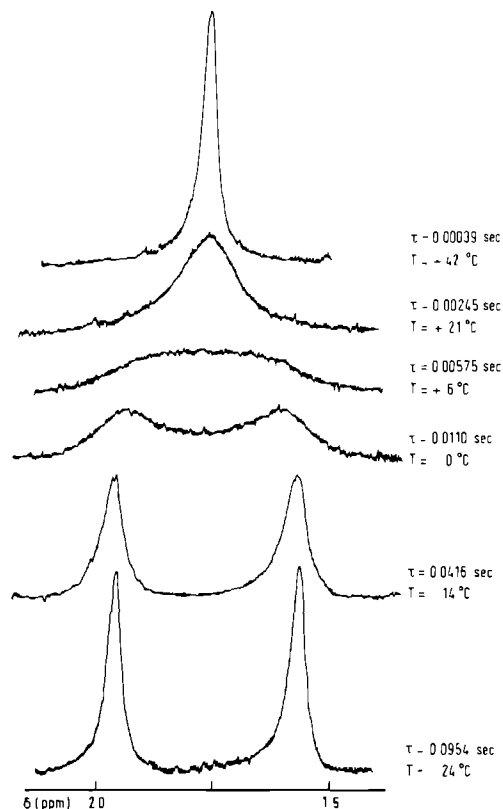


Fig. 5.1 Proton nmr spectrum van de methylgroepen van 1-(3,5-dimethylfenyl)-2-fenylbenzo[c]fenantreen 117, opgelost in TCE, bij verschillende temperaturen en de bijbehorende, berekende τ -waarden.

De δ -waarden van de methylgroepen en van de ortho en para protonen van de fenylgroep op C₁ zijn vermeld in tabel 5.2. Bovendien zijn in deze tabel de temperaturen gegeven, waarbij de methylsignalen coalesceren (T_c) en de temperaturen, waarbij de δ -waarden bepaald zijn (T_{gem}).

Het is opmerkelijk dat de δ -waarden in CS₂ en TCE nauwelijks verschillen. Verder is opvallend dat de CH₃^Y-groepen in alle ver-

TABEL 5.2 PROTON NMR GEGEVENS VAN DE FENYLSUBSTITUENT IN ENIGE 1-(3,5-DIMETHYLFENYL)BENZO[C]FENANTRENE EN IN 4,5-DI(3,5-DIMETHYLFENYL)TRIFENYLEEN 102 IN CS₂ EN TETRACHLOORETHYLEEN (TCE)

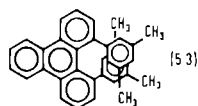
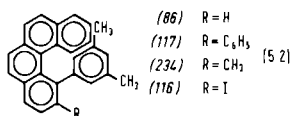
No.	substituent op C ₂	oplosmiddel	δ CH ₃		δ H _{ortho}		δ H _{para}	T_c (CH ₃) ^d °C	T_{gem} ^e °C
			X	Y	X	Y			
86	H	CS ₂	2.39	1.50	7.47	5.55	6.42	+ 3	-21
117	C ₆ H ₅	CS ₂	1.93	1.55	c	5.56	6.21	+ 2	-30
116	I	CS ₂	2.35	1.57	7.69	5.29	6.37	a	+13
86	H	TCE	2.41	1.57	c	5.67	6.47	+13	-21
234	CH ₃	TCE	2.36	1.57	c	5.48	6.38	+53	+12
117	C ₆ H ₅	TCE	1.96	1.56	6.82	5.64	6.24	+ 6	-24
116	I	TCE	2.37	1.57	7.79	5.30	6.39	+66	+30
102		CS ₂	2.08	1.94	6.06	5.99	6.61	+14(-1) ^b	-33
102		TCE	2.12	1.96	6.16	6.06	6.63	+22(+13) ^b	-22

TABEL 5.3 PROTON NMR GEGEVENS VAN ENIGE 1-(3,5-DIMETHYLFENYL)BENZO[C]FENANTRENE BIJ VRIJE ROTATIE VAN DE ARYLGROEP IN TETRACHLOORETHYLEEN (TCE)

No.	substituent op C ₂	H ₉	H ₁₀	H ₁₁	H ₁₂	2H _{ortho}	2CH ₃	T_{gem} ^e °C
86	H	c	7.10	6.81	7.74	6.61	1.97	+56
234	CH ₃	c	7.08	6.88	7.91	c	1.97	+58
117	C ₆ H ₅	7.52	7.04	6.77	7.83	6.20	1.74	+85
116	I	7.51	7.11	6.94	7.81	6.56	1.96	+103

- a. hoger dan kookpunt van CS₂
- b. coalescentietemperatuur van de ortho protonen
- c. niet te bepalen door overlap met andere absorpties
- d. coalescentietemperatuur van de methylgroepen
- e. temperatuur waarbij δ -waarden bepaald zijn

bindingen bij dezelfde δ -waarde absorberen (δ 1.57 ppm), terwijl ook de CH_3^{X} -groepen in 86, 116 en 234 bij gelijke δ -waarde absorberen (δ 2.37 ppm). De diamagnetische verschuiving van de CH_3^{X} -groep in 117 (~ 0.40 ppm) moet toegeschreven worden aan het shielding effect van de fenyling op C_2 . Hetzelfde effect wordt ook waargenomen voor het para proton in 117 in vergelijking met dit proton bij de andere verbindingen. Het grote verschil in δ -waarde tussen CH_3^{X} en CH_3^{Y} kan verklaard worden, doordat de methylgroepen in positie Y een shielding effect ondervinden van de tegenoverliggende eindstandige benzeenring. De methylgroepen in positie X bevinden zich bij lage temperatuur niet meer in de shielding zone van deze ring.



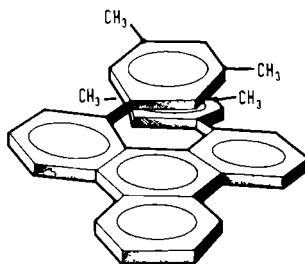
(102)

Om dezelfde reden absorbeert $\text{H}_{\text{ortho}}^{\text{Y}}$ bij hoger veld dan $\text{H}_{\text{ortho}}^{\text{X}}$. In TCE en CS_2 absorberen de $\text{H}_{\text{ortho}}^{\text{Y}}$ protonen van 86 en 117 gemiddeld bij δ 5.60 ppm. In 86 absorbeert $\text{H}_{\text{ortho}}^{\text{X}}$ (in CS_2) evenwel bij significant lager veld dan in 117 (in TCE), resp. δ 7.47 en 6.82 ppm. Ook dit verschil in δ -waarden moet toegeschreven worden aan het shielding effect van de fenyling op C_2 in 117. Mogelijk wordt de δ -waarde van $\text{H}_{\text{ortho}}^{\text{X}}$ in 117 ook nog bepaald door een verschuiving naar laag veld ten gevolge van de sterische interacties van de fenyलगroepen. Een sterische interactie lijkt zeer zeker aanwezig te zijn in 116 (CS_2), waarin $\text{H}_{\text{ortho}}^{\text{X}}$ onder invloed van het jodiumatoom 0.32 ppm naar lager veld verschoven is. Dat $\text{H}_{\text{ortho}}^{\text{Y}}$ naar hoger veld verschoven is (0.35 ppm) in vergelijking met 86 en 117, suggereert dat het shielding effect van de eindstandige benzeenring op dit proton groter is geworden en dat dit ortho proton dus dichterbij deze ring is gekomen. Dit kan veroorzaakt zijn door het "buttressing" effect van het jodiumatoom. Met dit effect kan tevens de vergroting van het sterisch downfield effect op proton H_{12} verklaard worden, alsmede de vermindering van het shielding effect dat proton H_{11} ondervindt (vgl. H_{11} en H_{12} van 86 en 116 in tabel 5.3).

Uit het uv en nmr spectrum zijn geen aanwijzingen te verkrijgen dat de introductie van twee meta methylsubstituenten op de fenyling invloed heeft op een mogelijke toename in sterische hindering. De grootte van de upfield shifts, die de protonen H₉₋₁₂ ondervinden, zijn identiek aan de shifts voor de overeenkomstige protonen van de niet met methylgroepen gesubstitueerde verbindingen (vgl. tabel 3.5 en 3.6), terwijl H_{ortho} en H_{para} in 86, 117, 234 en 116 slechts de verwachte diamagnetische shifts vertonen (0.40 ppm) ten gevolge van het substituenteffekt van de methylgroepen. Dit betekent dat het benzo[c]fenantreen gedeelte in de grondtoestand reeds zódanig is getordeerd en de fenyling zódanig "boven het vlak" van de eindstandige benzeenring, dat extra meta methylgroepen geen invloed meer hebben. Dat de invoering van methylgroepen echter niet geheel zonder invloed is op de sterische bouw van de molekulen blijkt echter uit het feit dat de coalescentietemperatuur van de methyl gesubstitueerde verbindingen ongeveer 30 à 40° hoger ligt dan in de ongesubstitueerde verbindingen.

Opvallend is dat de chemische verschuiving van de protonen van de benzo[c]fenantrylgroep nauwelijks of niet temperatuurafhankelijk is, terwijl de fenyprotonen grote shift effecten vertonen. Dit kan erop wijzen dat de konformatie over het gemeten temperatuurgebied niet verandert. Dit impliceert, dat de tweede mogelijkheid niet aanwezig is.

Wanneer het spectrum van 102, opgelost in TCE, gemeten wordt bij +65°, dan is er één scherp singulet aanwezig bij δ 2.02 ppm van de vier methylgroepen en een door een meta koppeling verbreed



(102)

singulet bij δ 6.13 ppm van de vier ortho protonen van de fenylringen. Bij lagere temperatuur verbreden beide signalen en splitsen op in twee singuletten met gelijke intensiteit, CH_3^{X} en CH_3^{Y} resp. $\text{H}_{\text{ortho}}^{\text{X}}$ en $\text{H}_{\text{ortho}}^{\text{Y}}$. De methylgroepen coalesceren bij $+22^\circ$, terwijl de ortho protonen dat bij iets lagere temperatuur ($+13^\circ$) doen. Bovendien zijn de twee H_{ortho} signalen bij lage temperatuur (-22°) niet volkomen symmetrisch. In CS_2 als oplosmiddel neemt de coalescentietemperatuur af van $+22^\circ$ tot $+13^\circ$ voor de methylprotonen en van $+14^\circ$ tot -1° voor de ortho protonen (tabel 5.2).

Er is slechts een zeer gering verschil in δ -waarden tussen CH_3^{X} en CH_3^{Y} (~ 0.15 ppm) en tussen $\text{H}_{\text{ortho}}^{\text{X}}$ en $\text{H}_{\text{ortho}}^{\text{Y}}$ (~ 0.08 ppm). Dit is niet verrassend, omdat beide groepen van protonen in bijna gelijke mate het shielding effect ondervinden van de tegenoverliggende fenylring.

Ook bij deze verbinding vertonen de angulaire trifenyleenprotonen bij verandering van de temperatuur geen shift effecten. Zoals in § 3.4. is aangetoond, zijn bij deze verbindingen de gevonden δ -waarden duidelijk te wijten aan een deformatie van de vlakke structuur.

5.2.2. *Poging tot racemaatsplitsing en invoering diastereotope groep*

Om uitsluitsel te verkrijgen over het al of niet racemiseren en roteren of alleen roteren van de fenylgroepen is getracht het dl-paar van een van bovengenoemde verbindingen te scheiden in optische antipoden, in de hoop van een optisch actieve vorm de racemisatiesnelheid en de aktiveringsenergie voor dit proces te kunnen meten. Hiertoe is met behulp van het $(-)\alpha$ -(2,4,5,7-tetra-nitro-9-fluorenyldeenaaminooxy)propionzuur, $(-)$ TAPA, een optisch actieve acceptor, geprobeerd om van 102, de meest sterisch belemmerde verbinding, optisch actieve complexen te verkrijgen. Hoewel het op deze wijze gelukt is een hexaheliceenderivaat voor ongeveer 5% verrijkt te verkrijgen met een optisch actieve isomeer, blijkt dit niet mogelijk met 102.

Een andere procedure, die wellicht uitsluitsel kan geven, is het invoeren van een groep die de chiraliteit van een verbinding

weerspiegelt in het nmr spektrum. Wanneer het molecuul racemiseert, dan gaat een chiraal molecuul over in een achiraal molecuul, waardoor diastereotope protonen overgaan in magnetisch equivalente protonen, zoals het geval is met 253¹⁷¹ en enige 4,5-dicarbonzuren benzyl- of acetylestere van fenantreen¹⁷⁰ (tabel 5.1).

Om dit na te gaan is 102 met N-broomsuccinimide omgezet in het monobroomderivaat. De vorm van het methyleensignaal in het nmr spektrum in TCE van deze verbinding is een aanwijzing dat het molecuul inderdaad diastereotope protonen bevat. Bij lage temperatuur (-5°) zijn twee AB-kwartetten van ongelijke intensiteit aanwezig met relatieve chemical shifts van ongeveer 17 Hz. Bij hogere temperatuur (60°) ontstaat één AB-kwartet ($J_{AB} = 10.0$ Hz) bij δ 4.07 en 3.99 ppm. Bij deze temperatuur zijn er slechts twee methylsignalen aanwezig bij δ 2.03 en 1.96 ppm met een intensiteitsverhouding 1:2, die bij verlaging van de temperatuur verbreden. Bij -20° bevat het spektrum drie methylabsorpties bij δ 2.06, 1.99 en 1.89 ppm. Op grond van de intensiteitsverhouding (3:1:2) van deze signalen moet er nog een methylabsorptie aanwezig zijn bij ongeveer δ 2.06 ppm. Uit deze gegevens kunnen we konkluderen dat ook bij hogere temperatuur optisch actieve verbindingen voorhanden zijn. Hieruit blijkt echter niet dat geen racemisering heeft plaatsgevonden. Het is namelijk denkbaar dat de achirale vorm slechts als overgangstoestand optreedt en niet als intermediair met voldoende lange levensduur aanwezig is ten opzichte van de nmr tijdschaal. Wel kan uit dit experiment en uit de in § 5.2.1. beschreven temperatuurafhankelijkheid van de trifenyleenprotonen gekonkludeerd worden dat van de drie mogelijke bewegingen van de fenylgroepen de tweede mogelijkheid niet aanwezig is.

5.2.3. Thermodynamische konstanten

Uit de temperatuurafhankelijke nmr spektra zijn een aantal thermodynamische grootheden bepaald met behulp van spektrumsimulatie en berekening, zoals is aangegeven in het experimenteel gedeelte. De berekende aktiveringsparameters, E_a en $\log k_0$, voor het temperatuurafhankelijk proces bij de polycyclische aromaten

TABEL 5.4 THERMODYNAMISCHE KONSTANTEN VAN DE ROTATIE ROND DE C_φ-C_{Ar} BAND IN ENIGE 1-(3,5-DIMETHYLFENYL)BENZO[C]FENANTRENE EN IN 4,5-DI(3,5-DIMETHYLFENYL)TRIFENYLEEN 102 IN CS₂ EN TETRACHLOORETHYLEEN (TCE)

No.	substituent op C ₂	oplosmiddel	E _a (kcal/mol)	log k _o (k _o in sec ⁻¹)	ΔG [‡] ₂₉₈ (kcal/mol)
86	H	CS ₂	13.5 ± 1.1	13.3 ± 1.0	12.9 ± 0.4
117	C ₆ H ₅	CS ₂	15.0 ± 1.2	14.4 ± 1.0	13.1 ± 0.4
86	H	TCE	13.5 ± 1.2	13.0 ± 1.0	13.1 ± 0.4
234	CH ₃	TCE	13.3 ± 1.0	11.4 ± 0.8	15.0 ± 0.5
117	C ₆ H ₅	TCE	13.0 ± 1.0	12.3 ± 0.8	13.6 ± 0.4
116	I	TCE	17.4 ± 1.4	13.8 ± 0.9	16.0 ± 0.5
102		CS ₂	16.2 ± 1.7	14.2 ± 1.3	14.4 ± 0.5
102		TCE	16.6 ± 1.8	14.2 ± 1.3	14.8 ± 0.5

86, 117, 234, 116 en 102 zijn weergegeven in tabel 5.4. De fouten in E_a en log k_o zijn standaardafwijkingen, berekend met de methode van de kleinste kwadraten van de Arrhenius grafiek. Tevens zijn in deze tabel de vrije aktiveringsenthalpieën van het proces vermeld en de bijbehorende nauwkeurigheidsgrenzen.

Op grond van de eerder beschreven experimentele gegevens is niet met zekerheid te zeggen of de berekende thermodynamische grootheden betrekking hebben op alleen een rotatie van de aryl-groepen of op een racemiseringsproces. Op grond van de gevonden lage aktiveringsenergieën in vergelijking met die in tabel 5.1 voor racemisering nemen we echter aan dat in al onze verbindingen deze waarden slechts betrekking hebben op de rotaties van de fenylringen en niet op een racemisering. De ook in de ogen van Fields¹⁷⁴ lage waarde van 17 kcal voor een racemiseringsproces bij dipyridylpentafeen 254 probeert hij plausibel te maken door aan te nemen dat de energie van de grondtoestand van 254 door de noodzakelijke uitbuiging reeds zodanig verhoogd is, dat er betrekkelijk weinig energie nodig is om het molecuul via een vlakke overgangstoestand te laten racemiseren. Het is echter moeilijk

voor te stellen dat de verschillen gevonden in de reeks dimethylfenantreen 249 en fluormethylbenzo[c]fenantreen 251 (31.3 kcal) enerzijds, en hexa- en heptaheliceen (35.6 en 41.1 kcal) anderzijds, sterk zullen veranderen in molekulen van het fenylnbenzo[c]fenantreen (~13 kcal) en difenyltrifenyleen (16 kcal) type. Daarom veronderstellen wij dat de door Fields gevonden waarden eveneens op een rotatieproces wijzen. Uit geen van zijn experimentele gegevens blijkt duidelijk dat hier inversie plaatsvindt.

Onlangs hebben Gust en Mislow¹⁶⁷ algemene regels afgeleid, die gelden bij de isomerisering van verbindingen met sterisch belemmerde arylgroepen. Passen we deze regels toe op de verbindingen 86 en 102 dan is isomerisering mogelijk via een "zero ring flip", verlopend via een vlakke overgangstoestand, of een "one ring flip", die via een transition state verloopt waarbij het aromaat gedeelte loodrecht op de fenyngroep staat. Deze vormen van isomerisering komen overeen met de hierboven onder punt 2 en 3 genoemde mogelijkheden (§ 5.2).

De signifikant hogere energiebarrière in het joodderivaat 116 in vergelijking met de overige benzo[c]fenantreenen 86, 117 en 234 is niet verrassend. In de grondtoestand van 86 is er immers een sterke sterische interactie tussen de fenyling en de tegenoverliggende eindstandige benzeenring. Deze sterische interactie wordt nog groter wanneer volumineuze groepen naast de fenyngroep aanwezig zijn (CH_3 , C_6H_5 of I), wat onder meer blijkt uit de nmr gegevens beschreven in § 5.2.1. Hierdoor is het systeem meer getordeerd, wat tot gevolg heeft dat de aromatische stabiliteit afneemt; de energie van de grondtoestand is daarom hoger in geval een substituent aanwezig is op C_2 ($\text{H} < \text{CH}_3 < \text{C}_6\text{H}_5 < \text{I}$). Omdat de aktiveringsparameters voor 86, 234 en 117 binnen de meetfout gelijk zijn, is het energieverval tussen overgangstoestand en grondtoestand ongeveer gelijk bij deze verbindingen. Dit is gezien de grootte van deze substituenten niet onwaarschijnlijk. In het geval het grotere jodiumatoom aanwezig is op C_2 is de rotatie meer belemmerd, wat resulteert in een grotere toename van de energie in de overgangstoestand dan in de grondtoestand. Het door ons gevonden verschil stemt goed overeen met de toename van de aktiveringsenergie voor racemisatie t.g.v. het "buttressing" effect van jodium in 2,2',3,3'-tetraajoodbifenyln²⁴².

5.3. EXPERIMENTEEL GEDEELTE

De algemene opmerkingen gemaakt in § 2.7.1. gelden ook voor de experimenten die hier worden beschreven.

1-(3,5-Dimethylfenyl)-2-methylbenzo[c]fenantreen (234). Aan een suspensie van CuI (4.3 g, 0.022 mol) in absolute ether werd onder stikstofatmosfeer gedurende 1 uur langzaam een oplossing van methyllithium (~ 0.05 mol) toegevoegd. De toevoeging van het eerste equivalent CH_3Li resulteerde in een gele suspensie. De toevoeging van het tweede equivalent CH_3Li gaf een heldere, praktisch kleurloze oplossing, waarin een weinig geel neerslag achterbleef, dat niet oploste. Aan de gevormde oplossing¹⁷⁶ van $\text{LiCu}(\text{CH}_3)_2$ werd toegevoegd een oplossing van 1-(3,5-dimethylfenyl)-2-joodbenzo[c]fenantreen 116 (410 mg, 1.12 mmol) in ether. Na 20 uur roeren bij 0°C werd verdunde zoutzuur toegevoegd. Het verkregen neerslag werd afgefiltreerd over celite en het filtraat werd geëxtraheerd met benzeen. De organische laag werd gewassen met een 5% NaHCO_3 oplossing en vervolgens met water tot neutraal. Na drogen op MgSO_4 werd het oplosmiddel verwijderd en het residu gezuiverd door kolomchromatografie over Al_2O_3 met hexaan/benzeen (9/1) als eluens. In totaal werden 17 frakties opgevangen die allemaal gemengd waren met 1-(3,5-dimethylfenyl)benzo[c]fenantreen 86. Na enkele malen kristalliseren van de meest zuivere frakties uit methanol werd een produkt verkregen, smpt. $145\text{--}153^\circ$, waarin volgens het nmr spectrum 86 nagenoeg verdwenen was. Deze fraktie 234 werd gebruikt voor de temperatuurafhankelijke nmr metingen; uv max (CH_2Cl_2) [285], 292 en [325] nm; m/e 346; nmr (TCE) δ 1.57 (verbreed singulet, 3H CH_3) 2.36 (verbreed singulet, 3H CH_3), 2.49 (s, 3H CH_3), 5.48 (verbreed singulet, 1H- ϕ ortho), 6.38 (s, 1H- ϕ para), 6.88 (t, H_{11}), 7.08 (t, H_{10}), 7.41-7.83 (m, 7H), 7.91 (d, H_{12}).

Poging racemaatsplitsing van 4,5-di(3,5-dimethylfenyl)trifenyleen (102). Ongeveer 30 g silicagel (korrelgrootte $< 100\mu$) werd geïmpregneerd met 0.5 g (-)-2,4,5,7-tetranitrofluorenilideenaminoöxy)propionzuur²¹³, (-)-TAPA, zoals is beschreven door Klemm en medewerkers¹⁴⁴. Een kolom (1.1 x 80 cm) werd achtereenvolgens gevuld met glaswol, silicagel (3 cm), bovenstaande geïmpregneerde silicagel en opnieuw silicagel (4 cm). De kolom, gewikkeld in Al-folie, werd gespoeld met 1 l hexaan. Vervolgens werd 100 mg 102 in 5 ml hexaan/benzeen (50/1) opgebracht. Dit oplosmiddelmengsel werd eveneens als eluens gebruikt. Nadat de intensieve kleur van het molekuulcomplex de voet van de kolom had bereikt (na

ca. 4 dagen, 2-5 druppels per minuut) werden frakties verzameld van ongeveer 20 ml; ongeveer 1 fractie gedurende 5 uur. Na verwijdering van het oplosmiddel werd het residu opgelost in 2 ml CHCl_3 . De aldus verkregen eerste 7 frakties (20% van het totaal) vertoonden geen optische rotatie bij 589 nm, die gemeten werd op een Perkin-Elmer 241 polarimeter met een gevoeligheid van 0.001° .

4-(3-Broommethyl-5-methylfenyl)-5-(3,5-dimethylfenyl)trifenyleen werd bereid door bromering van 4,5-di(3,5-dimethylfenyl)trifenyleen 102 met één equivalent N-broomsuccinimide in tetra. Het ruwe bromide werd gezuiverd door kolomchromatografie over silicagel met als eluens benzeen, m/e 514 en 516. De spektroskopische gegevens zijn beschreven in § 5.2.2.

Bepaling thermodynamische grootheden. In § 5.2.1. is vermeld dat de lijnvorm van de methylresonantie een functie van de temperatuur was. Door gebruik te maken van de gemodificeerde Bloch vergelijkingen, die de exchange beschrijven tussen twee sites met gelijke populaties, konden de nmr spektra van deze signalen gesimuleerd worden¹⁷⁵. De door exchange verbrede nmr spektra werden berekend en grafisch weergegeven op een scherm met behulp van het computerprogramma NMRTW2 met een PDP-11/45 computer, Vector General Display, General Purpose Graphic System Software. De hulp van Drs. L.C. Caruthers en Dr. F.W. Pijpers wordt hier dankbaar vermeld. De simulatie vereist drie onafhankelijke parameters, namelijk de natuurlijke lijnbreedte parameter $(T_{2,0})^{-1}$ in geval geen exchange aanwezig is, de levensduur τ van een bepaalde konformatie en de posities van de methylabsorpties onder omstandigheden waarbij de fenylgroep slechts zeer langzaam roteert ($\tau \rightarrow \infty$). De lijnbreedten van alle signalen, uitgezonderd methyl en H- ϕ ortho, bleken over het gehele gemeten temperatuurgebied (tussen -25 en $+100^\circ$) nauwelijks 0.2 Hz te verschillen. Daarom werd $(T_{2,0})^{-1}$ zó gekozen, dat de lijnvorm van de methylsignalen overeenkwam met die in de experimentele spektra. Alle spektra konden goed gesimuleerd worden door $(T_{2,0})^{-1}$ gelijk aan 2.5 Hz te stellen. De levensduur τ bij een bepaalde temperatuur werd gevonden door trial en error; τ werd zolang gevarieerd, totdat vorm en positie van de singuletten in het gesimuleerde spektrum perfect overeenstemden met die in het experimentele spektrum. Als voorbeeld zijn in figuur 5.1 de drastische veranderingen afgebeeld, die optreden in het nmr spektrum van 117 in TCE bij verschillende temperaturen. Tevens zijn de hierbij gevonden τ -waarden vermeld. De limit of fast exchange kon niet worden bereikt voor de methylsignalen van

116 in CS₂, omdat bij het kookpunt van CS₂ geen grenswaarden voor de methylgroepen bereikt was.

De aldus verkregen τ -waarden (9-10 per verbinding) werden gebruikt om de verschillende aktiveringsparameters te berekenen. Met behulp van de Arrheniusvergelijking (5.4), waarin k de snelheidskonstante is bij een bepaalde temperatuur, werden de aktiveringsenergieën E_a en de botsingsfactoren $\log k_0$ grafisch verkregen (figuur 5.2). Met behulp van de Eyringvergelijking (5.5), waarin k_B de Boltzmann konstante is en h de konstante van Planck, werden de vrije aktiveringsenthalpieën ΔG^\ddagger berekend. Zoals gebruikelijk is, werd aangenomen dat de transmissiecoëfficiënt in de Eyringvergelijking 1 is.

$$\log k = -\log \tau - \log k_0 - E_a/2.303 RT \quad (5.4)$$

$$\Delta G^\ddagger = 2.303 RT \log (k_B T \tau / h) \quad (5.5)$$

De fouten in E_a en $\log k_0$ zijn standaardafwijkingen, berekend met de methode van de kleinste kwadraten (corr. coëff. 0.995-0.998). De fout in ΔG^\ddagger is berekend uit de levensduur en zijn standaardafwijking bij 25° of uit de τ -waarden bij de temperatuur die het dichtst bij 25° gelegen is. In deze berekeningen is aangenomen dat de levensduur τ bepaald was met een nauwkeurigheid van $\pm 5\%$ en dat de standaardafwijking in de gemeten temperatuur $\pm 1^\circ$ bedroeg.

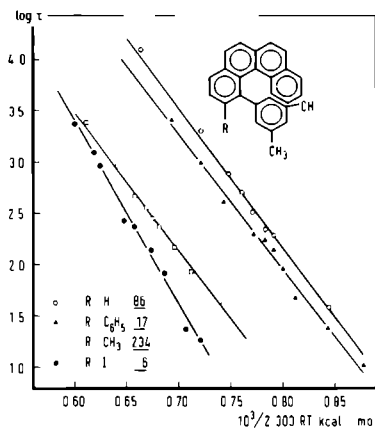


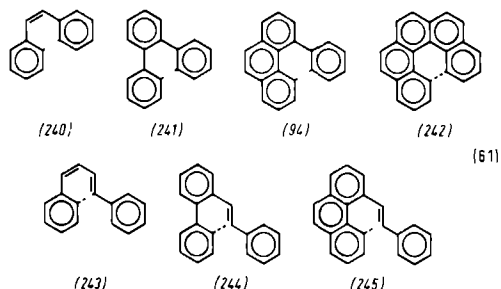
Fig. 5.2 Arrhenius diagram voor de rotatie rond de C_φ-C_{Ar} band in enige 1-(3,5-dimethylfenyl)benzo[c]fernantrenen, opgelost in TCE.

FOTODEHYDROCYCLISERING VAN ENIGE ARYLAROMATEN

6.1. INLEIDING

Fotodehydrocyclisering behoren tot de best bekende foto-reakties en zijn een waardevol hulpmiddel gebleken voor de synthese van vele polynucleaire aromatische verbindingen, zoals de helicenonen. De fotocyclisering van stilbeen tot fenantreen (stippellijn in 240) in aanwezigheid van een oxidant kan beschouwd worden als een speciaal geval van de elektrocyclusche ringsluiting van een 1,3,5-hexatrieen tot een cyclo-1,3-hexadien¹⁷⁷; twee van de dubbele banden van het trieensysteem maken deel uit van een aromatisch systeem. Sinds de ontdekking van de fotodehydrocyclisering van stilbeen¹⁷⁸ is dit type reactie intensief bestudeerd bij vele analoge verbindingen, waarbij een goed inzicht is verkregen in de reaktiviteit van deze verbindingen en in het mechanisme van deze fotocyclisering¹⁷⁹⁻¹⁸³.

Analoge ringsluitingsreakties zijn waargenomen bij verbindingen, waarin ook de ethyleenband van stilbeen opgenomen is in een aromatisch systeem, bijvoorbeeld bij ortho diaryl gesubstitueerde aromatische verbindingen, zoals o-terfenyl¹⁸⁴ 241, aryl gesubstitueerde aromaten, zoals 4-fenylfenantreen^{185,146} 94, of volledig gekondenseerde aromaten, zoals pentaheliceen^{43,186} 242 (schema 6.1). Hetzelfde type ringsluiting treedt ook op bij ver-



bindingen, waarin een eindstandige arylgroep van 240, 241 en 94 vervangen is door een arylvinyl(b.v. styryl)groep, zoals in 1,4-difenylobutadien¹⁸⁷ 243, o-styrylbifenyl^{188,115} 244 en 4-styrylfenantreen¹⁸⁹ 245.

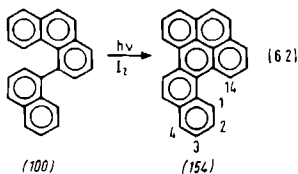
Zoals aangetoond is in hoofdstuk 3 worden bij de cyclisering van 1,4-diarylbutenylen sterisch belemmerde arylaromaten verkregen van het type 241 en 94. De meeste van de op deze wijze verkregen verbindingen zijn nog niet eerder beschreven. Zoals boven reeds vermeld is, kunnen bij dit laatste type verbindingen foto-dehydrocycliseringsreacties optreden. Zowel Sato en Morita²⁰⁰ als ook Leznoff¹⁴⁶ hebben voor het al of niet cycliseren een rekenregel vermeld. Volgens Sato²⁰⁰ treedt slechts ringsluiting op, wanneer de som van de vrije-valenties in de aangeslagen toestand (ΣF_{rs}^*) groter is dan 0.95. Leznoff daarentegen geeft als grenswaarde op $\Sigma F_{rs}^* > 1.0$. Sato heeft bovendien aangetoond dat uitzonderingen op zijn regel kunnen optreden bij sterisch belemmerde verbindingen, nl. wanneer vier of meer fenylgroepen vicinale posities bezetten in benzeen, zoals in 1,2,3,4-tetrafenylbenzeen, en wanneer een cata-gecondenseerde ring twee of meer vicinale fenylgroepen* bevat, zoals in 1,2,3-trifenylnaftaleen.

De resultaten van het onderzoek naar de fotocyclisering van een aantal arylaromaten worden in dit hoofdstuk beschreven. Omdat ook enige voorbeelden van dit type reactie voorkomen in de hoofdstukken 7 en 8 zullen de konklusies van de resultaten meer uitvoerig worden besproken in hoofdstuk 9.

* Deze omschrijving is de meest voor de hand liggende interpretatie van de vage formulering van Sato en Morita: A fused ring with a phenyl substitution is considered to cause a similar steric inhibition. This explains the inertness of dibenzo[g,p]-chrysene (wordt er bedoeld 9,10-difenylnaftaleen?), 1,2,3-triphenylnaftaleen, 1,2,3-triphenylazulene etc.

6.2.1. Fotodehydrocyclisering van 4-fenylfenantreen en 4-(α -naftyl)fenantreen

In tegenstelling tot de bewering van Leznoff¹⁴⁶ bleek volgens onze experimenten 4-(α -naftyl)fenantreen 100 niet fotostabiel te zijn. Bestraling van een oplossing van 100 (m/e 304, $C_{24}H_{16}$) in benzeen met een hogedruk kwiklamp in aanwezigheid van jodium resulteerde in het verdwijnen van het absorptiemaximum bij 297 nm en het verschijnen van absorptiemaxima bij 357, 341, 326 en 306 nm. Deze banden zijn karakteristiek voor een pyreen-derivaat. Door kolomchromatografie over Al_2O_3 werd in 66% opbrengst een produkt A geïsoleerd met smeltpunt 114-115°. A had een molekuulion piek bij m/e 302, wat erop wees dat twee waterstofatomen geëlimineerd waren. Peak matching bevestigde dat de brutoformule $C_{24}H_{14}$ was. Het nmr spektrum wees duidelijk op de structuur van nafto[1,2-e]pyreen 154. Bij laag veld waren drie doubletten van multipletten aanwezig, wat duidde op de koppeling met één ortho en één meta proton. Bovendien gaf het spektrum bij laag veld ook nog een eerste orde doublet. De δ -waarden en het koppelingspatroon zijn in overeenstemming met de α_4 - en α_3 -protonen van 154: H_{14} (δ 9.09 ppm), H_1 (δ 9.04 ppm), H_7 (δ 8.74 ppm) en H_6 (δ 8.65 ppm). De rest van het spektrum bevestigde de structuur van 154: een multiplet bij δ 7.41-7.66 ppm, dat karakteristiek is voor twee vicinale β -protonen, H_2 en H_3 , en een complex multiplet bij δ 7.82-8.14 ppm, dat 8 protonen bevatte (schema 6.2). Leznoff o.s.¹⁴⁶ vermeldten voor nafto[1,2-e]pyreen

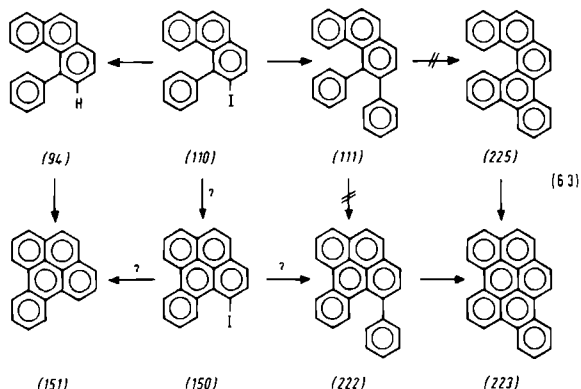


154, dat zij verkregen door fotodehydrocyclisering van 4-(β -naf-tyl)fenantreen 239, een smeltpunt van 278-280^o. Ofschoon voor dit produkt een korrekte C,H-analyse werd vermeld, moet aan de juistheid van de toegekende structuur worden getwijfeld. Het door hen gevonden uv spektrum bevatte geen absorpties tussen 315 en 400 nm, wat zeer onwaarschijnlijk is voor een pyreenderivaat. Een nmr spektrum werd niet vermeld.

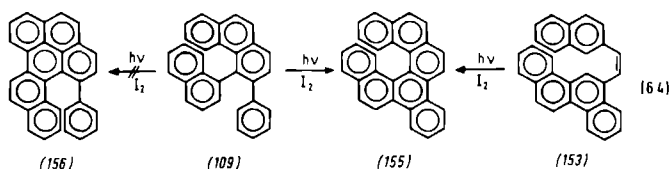
Bestraling van een oplossing van 4-fenylfenantreen 94 in benzeen onder identieke omstandigheden gaf in 40% opbrengst het benzo[e]pyreen 151. Uv spektrum en smeltpunt bleken identiek te zijn aan het door Leznoff¹⁸⁵ op analoge wijze verkregen produkt (schema 6.3).

6.2.2. Fotodehydrocyclisering van verbindingen met twee vicinale arylgroepen

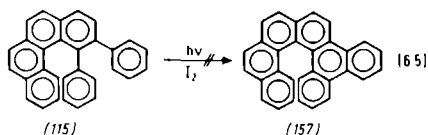
Bij de fotolyse van 3-jood-4-fenylfenantreen 110 (schema 6.3) in benzeen met een hogedruk kwiklamp wordt 3,4-difenylfenantreen 111 gevormd in 75% opbrengst. Het bij deze reactie vrijgekomen jodium zou kunnen dienen als oxidant voor de dehydrocyclisering van 111 tot 1-fenylbenzo[e]pyreen 222 en/of dibenzo[c,g]-chryseen 225. Aangezien deze produkten als precursor kunnen dienen voor de vorming van dibenzo[e,ghi]peryleen 223 (hoofdstuk 8), zou ook 223 gevormd kunnen zijn tijdens de bestraling van 110. De aromatische verbindingen 222, 225 en 223 bleken echter niet in het reaktiemengsel voor te komen. Een gezuiverd monster van 111 gaf zelfs na 72 uur bestralen in aanwezigheid van 300 mol % jodium geen omzetting. Dit is opmerkelijk, aangezien o-terfenyl²⁰¹ onder deze omstandigheden in 88% opbrengst cycliseerde tot trifenyleen. In het reaktiemengsel na bestraling van 110 werd evenwel ca. 5% 4-fenylfenantreen 94 en een zeer kleine hoeveelheid benzo[e]pyreen 151 gevonden. Deze laatste verbinding zou behalve via 94 (§ 6.2.1.) ook gevormd kunnen zijn via 1-joodbenzo[e]pyreen 150, nl. wanneer als eerste stap een fotodehydrocyclisering plaatsvindt o.i.v. jodium tot 150, gevolgd door fotolyse tot 151. Twee argumenten maken deze weg minder waarschijnlijk: i) De splitsing van een C-I band verloopt onder deze omstandigheden waarschijnlijk veel sneller dan de dehydrocycliseringsreactie.



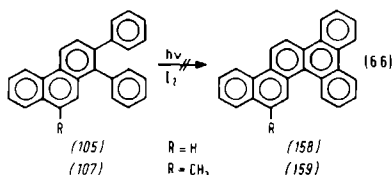
ii) Indien 151 gevormd wordt tijdens de fotolyse van 150, dan moet ook 222 (en/of 223) aanwezig zijn in het reactiemengsel. Deze producten worden echter niet gevonden.



In tegenstelling tot 3,4-difenylnafantreen 111 bleek 3-fenyl-4-(α -naftyl)fenantreen 109 (schema 6.4) bij bestralen niet geheel fotostabiel te zijn. Na 48 uur bestralen van een oplossing van 109 in benzeen in aanwezigheid van jodium met een hogedruk kwiklamp werd in minder dan 1% opbrengst een produkt geïsoleerd, waarvan het uv spektrum en het nmr spektrum identiek waren met die van het bestralingsprodukt van 1-(β -naftyl)-2-(6-chrysylo)ethyleen 153, te weten benzo[d]hexaheliceen 155¹⁹⁹. Het andere denkbare cycliseringsprodukt, 14-fenylnafto[1,2-e]pyreen 156, kon niet worden aangetoond. Verder werd een kleine hoeveelheid teerachtig materiaal gevormd, maar meer dan 80% van de uitgangsstof werd teruggewonnen.



De overige onderzochte verbindingen met twee vicinale arylgroepen, zoals 1,2-difenylnantrien 115, 1,2-difenylnantrien 105 en 1,2-difenylnantrien 107, waren onder deze omstandigheden fotochemisch inert. Na 48 uur bestralen werd slechts een kleine hoeveelheid teerachtig materiaal gevormd, waarin met behulp van spektroskopische technieken geen cycliseringsprodukten, zoals benzo[a]hexahelicene 157, resp. een benzo[f]piceen 158 of 159 (schema 6.5 en 6.6), konden worden aangetoond.



6.3. KONKLUSIE

Als voorlopige konklusie kunnen we stellen dat sterische hindering inderdaad een belemmering kan zijn voor het al of niet optreden van ringsluiting in verbindingen met slechts twee vicinale fenylsubstituenten in een cata-gecondenseerde ring. Waarschijnlijk zijn in die gevallen, waarin geen cyclisering plaatsvindt, de molekulen zódanig gedeformeerd, dat de interatomaire afstand tussen de koolstofatomen, waartussen ringsluiting moet plaatsvinden, te groot wordt.

Het verband met IF_{rs}^* -waarden wordt nader besproken in hoofdstuk 9.

De algemene opmerkingen gemaakt in § 2.7.1. gelden ook voor de experimenten die hier worden beschreven.

Nafto[1,2-e]pyreen (154). Een oplossing van 4-(α -naftyl)fenantreen 100 (70 mg, 0.23 mmol) en jodium (73 mg, 0.29 mmol) in benzeen (300 ml) werd gedurende 3,5 uur bestraald met een hogedruk kwiklamp. Na verwijdering van het oplosmiddel werd het residu gezuiverd door kolomchromatografie over Al_2O_3 . Elutie met benzeen/hexaan (1/3) gaf in 66% opbrengst het nafto[1,2-e]pyreen 154. Een analytisch zuiver produkt werd verkregen door kristallisatie uit methanol, smpt. $114-115^\circ$ (lit.¹⁴⁶ $278-280^\circ$, zie tekst); m/e 302; uv max (CH_3OH) 235 nm (log ϵ 4.45), 250 (4.46), 262 (4.38), [275 (4.34)], 285 (4.46), 294 (4.69), 306 (4.70), 326 (4.09), 341 (4.25), 357 (4.21), [368 (3.46)], [377 (2.91)], 392 (2.72); nmr (CS_2) δ 7.41-7.66 (m, H_2 en H_3), 7.82-8.14 (m, 8H), 8.65 (d, H_6), 8.74 (d, H_7), 9.04 (d, H_1), 9.09 (d, H_{14}).

Benzo[e]pyreen (151) werd verkregen in 40% opbrengst op analoge wijze als in bovenstaand voorschrift door bestraling van 4-fenylfenantreen 94 gedurende 60 uur, smpt. $175-178^\circ$ door kristallisatie uit methanol (lit.¹⁸⁵ $178-179^\circ$); m/e 252; uv max (CH_3OH) 254, 265, 276, 287, 303, 315 en 329 nm. Produkt 151 werd ook als nevenprodukt verkregen bij de bestraling van een oplossing van 10 en een equivalente hoeveelheid jodium in methanol en bij de bestraling van een oplossing van 110 in benzeen of hexaan met een hogedruk kwiklamp (hoofdstuk 3).

De fenylaromaten 111, 115, 105 en 107 werden op analoge wijze als 100 bestraald gedurende 60 uur. Met dunnelaagchromatografie en uv en massaspektroskopie konden geen fotodehydrocycliseringsprodukten worden aangetoond. Een kleine hoeveelheid teerachtig materiaal werd gevormd, maar meer dan 80-85% van de uitgangsstoffen werd teruggewonnen.

Bij de bestraling evenwel van 109 onder identieke omstandigheden werd in minder dan 1% opbrengst een produkt aangetoond, dat geïdentificeerd werd als benzo[d]hexaheliceen 155. Alle spektroskopische eigenschappen van 155 bleken overeen te komen met een monster dat eerder verkregen was bij bestraling van 1-(β -naftyl)-2-(6-chrysyl)ethyleen 153¹⁹⁹.

1,2-FENYLVERHUIZINGEN TIJDENS DE CYCLISERING VAN ENIGE 1-FENYLPENTAHELICENEN

7.1. INLEIDING

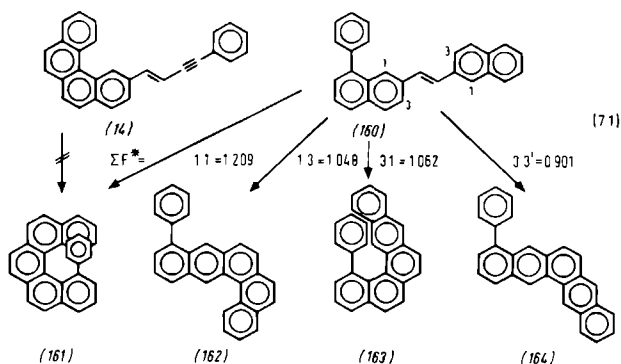
Bij stilbenen en analoge verbindingen blijken fotocycliseren ook voor te komen wanneer de ortho posities geblokkeerd zijn door een substituent. Zo is bij de bestraling van 2,2',3,3'-tetramethylstilbeen naast het normale cycliseringsprodukt, 1,2,7,8-tetramethylfenantreen (48%), ook een produkt geïsoleerd, waarbij eliminatie van een methylgroep heeft plaatsgevonden, nl. 1,2,5-trimethylfenantreen (26%)¹⁹². Indien alle ortho posities een methylgroep bevatten, zoals in 2-methyl-1-(2,4,6-trimethylstyryl)naftaleen, dan kan bij bestralen een produkt worden verkregen⁴³, waarin zelfs twee methylgroepen geëlimineerd zijn, nl. 1,3-dimethylchryseen (0.5%). Eliminatie van een ortho methyl-, methoxygroep of halogeenatoom is waargenomen bij de fotocyclisering van diarylethenen^{43,56,190-194}, 2,2'-dithienylethenen¹⁹⁵, 2-styrylthiofenen^{194,195}, 2-styrylpyridines¹⁹⁶ en azobenzenen^{197,198}. Verhuizing van de ortho substituent blijkt in al deze gevallen niet op te treden.

Badger, Drewer en Lewis¹⁹⁸ zijn de enigen, die behalve een eliminatie ook een 1,2-verhuizing van een ortho substituent hebben waargenomen. Bij de fotocyclisering van 2,4,6-trimethylazobenzenen is door hen naast het verwachte 2,4-dimethylbenzo[c]-chinoline (20%) ook een kleine hoeveelheid (2%) 1,2,4-trimethylbenzo[c]chinoline geïsoleerd.

Teneinde na te gaan of fotocycliseren in verbindingen met een fanylsubstituent op een koolstofatoom, dat betrokken is bij de ringsluiting, gepaard gaan met een eliminatie dan wel een verhuizing van deze groep, is de fotoreactie bestudeerd van 10-fenyldibenzo[c,g]fenantreen (1-fenylpentaheliceen 161). Om twee redenen is juist deze verbinding als uitgangsstof gekozen. Zoals in de hoofdstukken 3 en 4 is vermeld, levert de bestraling van 1-(2-benzo[c]fenantryl)-4-fenylbutenyn 14 niet het verwachte cycliseringsprodukt 1-fenylpentaheliceen 161 op. Om zeker te stellen dat

eventueel gevormde kleine hoeveelheden bij het opwerken van de bestralingsprodukten niet onopgemerkt zijn gebleven, is het nuttig deze verbinding op een onafhankelijke, andere wijze te synthetiseren. Bovendien is het van belang na te gaan of deze aanzienlijk sterisch belemmerde verbinding synthetisch wel toegankelijk is.

De synthese van 161 is uitgevoerd door bestraling van een oplossing van 8'-fenyl-di- β -naftylethyleen 160 in benzeen in aanwezigheid van een oxidant. In principe kunnen uit 160 vier dehydrocycliseringsprodukten ontstaan, te weten 1-fenylpentaheliceen 161, 10-fenylnafto[1,2-a]antracene 162, 1-fenylnafto[1,2-a]antracene 163 en 4-fenylpentafeen 164 (schema 7.1).



Op grond van de som van de vrije-valentie getallen¹⁹⁹ in de aangestlagen toestand (hoofdstuk 9) kan voorspeld worden dat de vorming van 164 uitgesloten is. De ΣF^* -waarde tussen de atomen C_3 en C_3' is kleiner dan 1.0 (0.901). Van de drie andere verbindingen is de vorming van 162 het waarschijnlijkste, omdat dit een vlakke verbinding is, maar 161 met de hoogste ΣF^*_{rs} -waarde heeft zeker de voorkeur boven 163.

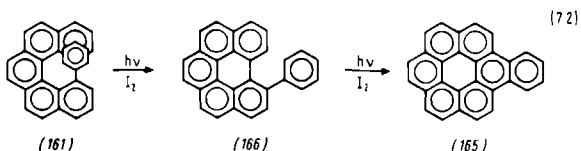
In verband met de opmerkelijke resultaten verkregen bij de bestraling van 161 en 160, waarbij gevonden is dat de cyclisering vergezeld gaat van een verhuizing van de fenylgroep en dat geen eliminatie optreedt van deze groep, is deze reactie voor enkele analoge verbindingen nader onderzocht om het mechanisme op te helderen. In dit hoofdstuk worden de resultaten van dit onderzoek

beschreven.

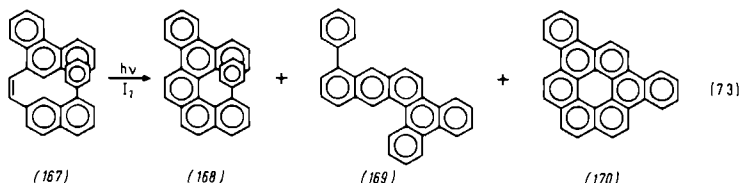
7.2. RESULTATEN

Uit het reaktiemengsel, dat verkregen werd na 4 uur bestralen van een oplossing van 160 ($C_{28}H_{20}$, m/e 356) in benzeen ($3 \cdot 10^{-4}$ molair) bij 360 nm in aanwezigheid van 200 mol % jodium als oxidatiemiddel, werden na zuivering met behulp van kolomchromatografie over Al_2O_3 niet twee maar drie produkten (A, B en C) geïsoleerd in resp. 7, 10 en 42% opbrengst. A en B hadden de brutoformule $C_{28}H_{18}$ (m/e 354), waaruit bleek dat er een dehydrocyclisering was opgetreden. Produkt A, dat het eerst geïsoleerd werd door elutie met hexaan, vertoonde in het nmr spectrum in CS_2 bij 30° een breed asymmetrisch signaal bij δ 6.20-6.60 ppm. Bij verlagen van de temperatuur scherpte dit signaal op, waarbij tevens een multiplet ontstond bij hoger veld. Bij -32° was er een scherp signaal aanwezig bij δ 6.51 ppm, aan beide zijden geflankeerd door complexe multipletten. Produkt A kon in goede opbrengst worden omgezet in produkt C door een oplossing van A in benzeen te bestralen in aanwezigheid van jodium. Omdat produkten zoals 162 en 163 fotostabiel zijn (vgl. 1-fenylbenzo[c]fenantreen 85, hoofdstuk 3), werd op grond van deze gegevens aan A de structuur toegekend van het verwachte 1-fenylpentaheliceen 161. Produkt B werd met benzeen/hexaan (1/4) als eluens in 10% opbrengst verkregen. Deze verbinding vertoonde in het nmr spectrum in CS_2 twee laag veld singulettten bij δ 9.52 en 8.41 ppm, en een laag veld multiplet bij δ 9.18 ppm. Deze absorpties werden verwacht voor respectievelijk de γ -type protonen en het angulaire α_4 -type proton van 10-fenylnafto[1,2-a]antraceen 162. Dit produkt B was fotostabiel. De isomeer 1-fenylnafto[1,2-a]antraceen 163 kon uitsloten worden, omdat deze verbinding slechts één proton bij laag veld kan bezitten, nl. het 9-antraceen proton, terwijl proton H_{14} een grote upfield shift moet hebben ondergaan vanwege het kringstroomeffekt van de fenylgroep. Elutie met benzeen gaf produkt C in 42% opbrengst. C had een molekuulion piek bij m/e 350, wat erop wees dat tijdens de vorming van C zes waterstofatomen verdwenen waren. Peak matching bevestigde dat de brutoformule $C_{28}H_{14}$ was. Zoals reeds vermeld was 1-fenylpentaheliceen 161 de

te isoleren precursor van *C*. Bij bestraling van 161 in benzeen in aanwezigheid van jodium werd slechts dezelfde verbinding $C_{28}H_{14}$ gevormd, terwijl een oplossing van 161, die zo goed mogelijk zuurstofvrij was gemaakt en waaraan geen jodium was toegevoegd, fotostabiel bleek te zijn. De uv en nmr gegevens van produkt *C* bleken overeen te komen met die vermeld voor benzo[*a*]coroneen^{202,203} 165 (schema 7.2), maar het smeltpunt van *C* was 17° hoger (310° in plaats van 293°). Dat *C* inderdaad identiek was aan 165 werd aangetoond door het smeltpunt en de spektroskopische gegevens te vergelijken met die van het bestralingsprodukt van 9-fenyldibenzo[*c,g*]fenantreen 177 en 9-methyl-12-fenyldibenzo[*c,g*]fenantreen 178 (schema 7.5). Bovendien was het smeltpunt van een mengsel van *C* en 165 niet verlaagd. Het verschil in smeltpunt is waarschijnlijk te wijten aan de verschillen in smeltpuntsbepaling. Clar²⁰² gebruikte een geëvacueerde buis, terwijl wij een smeltpuntmikroskoop gebruikten.

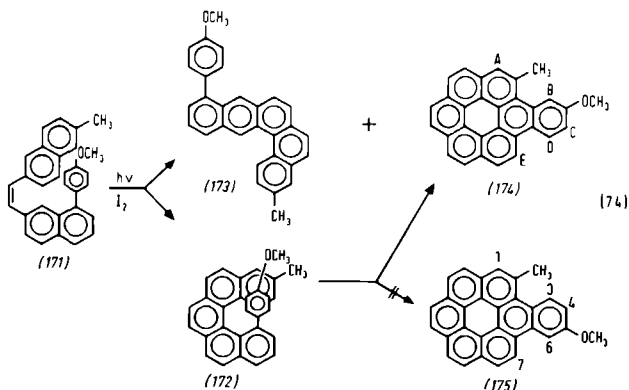


Bij de bestraling van het ethyleen 167 (schema 7.3), onder dezelfde omstandigheden als bij de fotocyclisering van 160, werden eveneens drie produkten (168, 169 en 170) geïsoleerd in 2, 16 en 30% opbrengst, die respectievelijk korrespondeerden met het pentaheliceen 161, het antraceeenderivaat 162 en het coroneenderivaat 165. Wanneer minder jodium (50 mol %) werd toegevoegd,



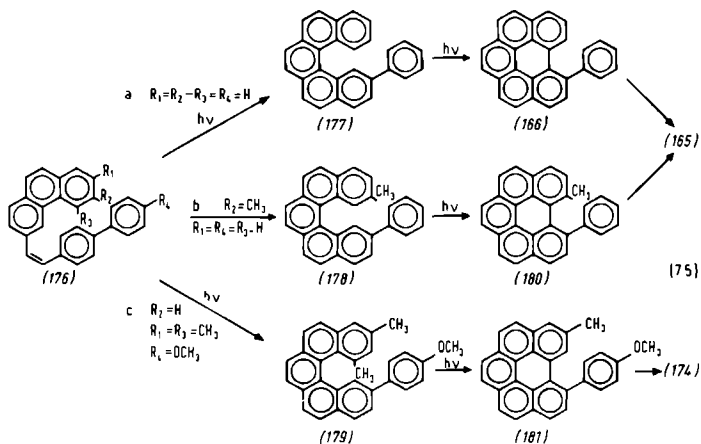
dan was de omzetting minder volledig: het pentaheliceen 168 kon dan niet worden geïsoleerd, maar een hoeveelheid uitgangsstof werd teruggewonnen; de verhouding tussen 169 en 170 bleef ongeveer 1:2.

Het dubbel gesubstitueerde ethyleen 171 (schema 7.4) werd gesynthetiseerd om na te gaan op welke wijze de noodzakelijke verhuizing van de fenyylgroep had plaatsgevonden. Bij bestraling van een oplossing van 171 in benzeen met een overmaat aan jodium werden slechts twee produkten geïsoleerd in 15 en 25% opbrengst. Zij bleken de substitutieprodukten te zijn van 162 en 165 met structuren zoals respectievelijk aangegeven in de formules 173 en 174 of 175. Het pentaheliceeenderivaat 172 kon niet worden geïsoleerd of aangetoond in het reactiemengsel.



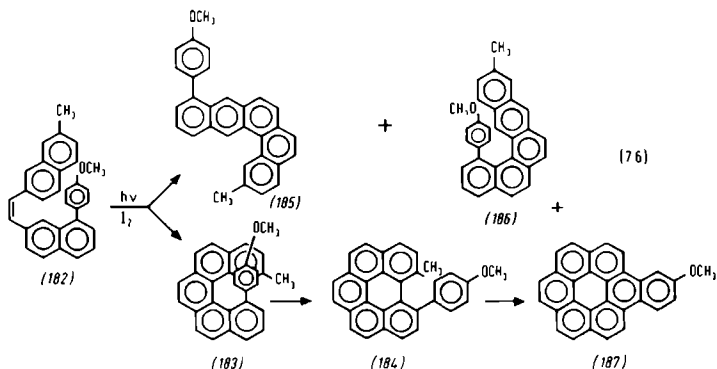
Het nmr spectrum van het coroneeenderivaat in CS₂ vertoonde twee duidelijk gescheiden doubletten bij laag veld; δ 9.05 ppm (proton E van 174 of 7 van 176) en δ 8.89 ppm (proton D of 3), en een doublet van doubletten bij tamelijk hoog veld, δ 7.33 ppm (proton C of 4). Door spin tickling werd de positie van proton B of 6 (δ 8.39 ppm) bepaald, dat evenals proton C of 4 een shielding effect ondervindt ten gevolge van de methoxygroep. De overige aromatische protonen absorbeerden bij vrij laag veld, δ 8.25-8.50 ppm, door het kringstroomeffect van de coroneenring.

Pogingen om met de NOE-techniek te bepalen of de methylsubstituent zich in de nabijheid bevond van het singulet met meta-



koppeling, proton B in 174, of in de nabijheid van het doublet, proton 3 in 175, bleken geen succes op te leveren. Geen enkele toename in intensiteit van een aromatisch signaal trad op bij instralen op de methylfrekwentie. Het substitutiepatroon van het coroneen kon echter ondubbelzinnig worden vastgesteld door een onafhankelijke synthese van 174. Alle fysische en spectroscopische eigenschappen van 174 bleken identiek te zijn aan die van het bestralingsprodukt van 179 (schema 7.5). Het is opvallend dat tijdens de cyclisering van 179 tot 174 de methylgroep op C₁₀ geëlimineerd wordt.

Met het oog op de theoretische mogelijkheid een intermediair te kunnen isoleren, dat na het 1-fenylpentaheliceenderivaat als waarschijnlijk moest worden beschouwd voor de vorming van het benzocoroneenderivaat, werd het ethyleen 182 (schema 7.6) gesynthetiseerd en bestraald. Verwacht werd dat isolatie van het intermediair 184 mogelijk moest zijn, omdat hierin een substituent aanwezig is op een koolstofatoom, dat betrokken is bij de ringsluiting tot 187. Na bestralen werden drie produkten geïsoleerd, maar geen enkel bleek de eigenschappen te bezitten van 184. De hoofdprodukten waren de antraceenderivaten 185 en 186, geïsoleerd in resp. 25 en 20% opbrengst, die respectievelijk korrespondeerden met 162 en 163 in schema 7.1. Daarnaast werd



het verwachte coroneen 187 geïsoleerd in 8% opbrengst. De structuur van 185 kon gemakkelijk worden vastgesteld met behulp van uv en nmr spectroscopie. Het nmr spectrum van 186 echter vertoonde een temperatuurafhankelijkheid, die te vergelijken was met de spectra van de 1-fenylbenzo[c]fenantrenen (hoofdstuk 5). De pentahelicenen 161 en 168 vertoonden evenwel ook een dergelijke temperatuurafhankelijkheid, waardoor structuur 183 niet uitgesloten kon worden. Het uv spectrum vertoonde geen enkele gelijkenis met dat van de pentahelicenen 161 en 168. Bovendien was in het massaspectrum een kleine $M^+ - 1$ piek aanwezig, wat erg ongewoon is voor dibenzo[c,g]fenantrenen⁴³. Verder bleek de verbinding door bestralen niet te kunnen worden omgezet in 187. Oxidatie vond echter zeer gemakkelijk plaats, wat vaker voorkomt bij antracene-derivaten. Op grond van bovenstaande gegevens werd aan deze verbinding de structuur 186 toegerekend. Het benzocoroneen 187, het derde fotoproduct uit het reactiemengsel van 182, moet gevormd zijn via de intermediären 183 en 184, die zelf niet konden worden geïsoleerd noch gedetekteerd. Ook hier is opmerkelijk dat tijdens de cyclisering tot 187 de methylgroep geëlimineerd wordt.

Het is opmerkelijk dat er bij de bestralingsexperimenten van de diarylethylenen in geen enkel experiment een intermediair kan worden geïsoleerd, dat na het 1-fenylpentaheliceenderivaat als waarschijnlijk moet worden beschouwd voor de vorming van het coroneenderivaat: 7-fenylbenzo[ghi]peryleen 166 (schema 7.2) wordt bijvoorbeeld niet gevonden bij de bestraling van 161. Bij de fo-

tocyclisering van de fenylpentahelicenen 177, 178 en 179 tot de coronenen 165 en 174, die zal plaatsvinden via een intermediair fenylbenzo[ghi]peryleen (schema 7.5), wordt evenmin een tussenprodukt geïsoleerd. Dit is niet verwonderlijk, aangezien er tijdens de fotocyclisering van 2-fenylpentaheliceen 177 tot benzo[a]coroneen 165, welke gevolgd werd met uv spektroskopie, vijf isobestische punten worden gevonden bij 250, 262, 290, 321 en 350 nm. Dit wijst op slechts twee verbindingen, 177 en 165, en impliceert dat de concentratie van het intermediair 166 gedurende de reactie erg laag is.

De synthese van 7-fenylbenzo[ghi]peryleen 166 werd daarom op een andere manier benaderd, nl. door 2-fenylpentaheliceen 177 te verhitten in een smelt van NaCl en AlCl₃. Uit het reactiemengsel werden na kolomchromatografie over Al₂O₃ en verdere zuivering door sublimatie twee produkten geïsoleerd, benzo[a]coroneen 165 en benzo[ghi]peryleen 188. Verder bevatte het reactiemengsel ook nog een mengsel van monodehydrocycliseringsprodukten, die niet nader werden geïdentificeerd. Het gewenste 166 bleek er niet of nauwelijks in voor te komen, aangezien na



(188)

bestraling van een oplossing van het mengsel en jodium in benzeen geen benzo[a]coroneen kon worden waargenomen.

7.3. DISKUSSIE

Uit bovenstaande resultaten kan gekonkludeerd worden dat er bij de bestraling van de vier fenyl gesubstitueerde diarylethylenen (160, 167, 171 en 182) in aanwezigheid van jodium twee typen primaire cycliseringsprodukten worden gevormd: een antraceenderivaat (resp. 162, 169, 173 en 185), welke over het algemeen niet gezuiverd kunnen worden vanwege de snelle oxidatie aan de lucht, en een pentaheliceenderivaat, dat op C₁ een fenylsubstituent bevat (161 en 168). Op grond van de ΣF_{rs}^* -waarden zijn deze produkten de normale fotodehydrocycliseringsprodukten en zullen ontstaan via een trans dihydrofenantreenachtig intermediair, zoals bekend is uit de fotodehydrocyclisering van stilbeen²⁰⁴.

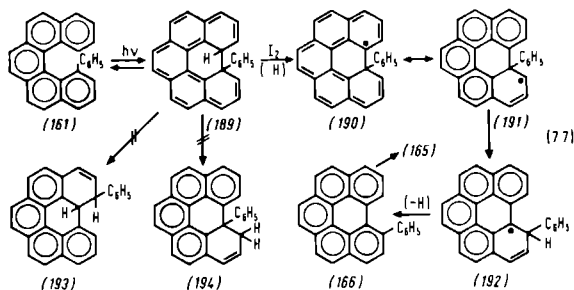
In alle gevallen is het pentaheliceenderivaat verder omge-

zet in een benzocoroneenderivaat (165, 170, 174 en 187), dat onder de gebruikte reactieomstandigheden gewoonlijk het hoofdproduct is. In werkelijkheid kon het 1-fenylpentaheliceenderivaat niet altijd worden geïsoleerd. In deze tweede fotoreactie zijn een verhuizing van de fenylgroep, een cyclisering en een oxidatie betrokken. Derhalve is het zeker dat deze reactie een multi-step-reactie is.

Aangenomen mag worden dat de oxidatiestap plaatsvindt na de cyclisering, zoals door Fischer²⁰⁵ aangetoond is bij de dehydrocyclisering van stilbeen. Zodoende blijven er slechts drie mogelijkheden over voor de volgorde, waarin de reactiestappen verlopen: i) verhuizing, cyclisering, oxidatie, ii) cyclisering, verhuizing, oxidatie, iii) cyclisering, oxidatie, verhuizing.

De eerste mogelijkheid is onwaarschijnlijk. Er zou dan een 2-fenylpentaheliceen gevormd moeten zijn als een intermediair (b.v. 177 uit 161). In geen enkel experiment wordt echter een 2-fenylpentaheliceen geïsoleerd, noch in aanwezigheid, noch in afwezigheid van een oxidatiemiddel, terwijl daarentegen aangetoond is dat de fotocyclisering van 177 tot benzocoroneen 165 niet erg snel verloopt. Bovendien wordt in geen enkel bestralingsexperiment de karakteristieke uv absorptie van 2-fenylpentaheliceen bij 307 nm gevonden; 1-fenylpentaheliceen vertoont een minimum in zijn absorptiecurve bij deze golflengte. Daarom mag aangenomen worden dat de vorming van 165 uit 161 begint met een cyclisering, wat leidt tot de vorming van het intermediair 189. Het is verrassend dat er bij de bestraling van een oplossing van 161, die zo goed mogelijk van zuurstof is ontdaan (acht vries-dooi cyclussen bij $\sim 10^{-6}$ mm Hg), geen gele kleur wordt waargenomen, wat een aanwijzing zou zijn voor de vorming van 189. Evenmin treedt er een verandering op in het uv spectrum. Onder dergelijke omstandigheden worden deze verschijnselen wel waargenomen bij de bestraling van stilbeen en analoge verbindingen²⁰⁷. Bij bestraling van een oplossing van pentaheliceen 242, waarbij geen oxidatiemiddel aanwezig is, wordt evenwel ook geen gele kleur waargenomen⁴³, terwijl zeer snel cyclisering optreedt tot benzo[ghi]peryleen 188, indien wel een oxidant aanwezig is.

In principe is het mogelijk dat de eerste stap, de cyclisering, direct gevolgd wordt door een verhuizing. Deze mogelijkheid



moet niet uitgesloten worden geacht, omdat in het intermediair 189 (schema 7.7) sigmatrope verhuizingen kunnen optreden, waarbij de fenylgroep en/of het naburige waterstofatoom betrokken kunnen zijn.

Er zijn evenwel geen aanwijzingen om te veronderstellen dat dit het geval is, omdat in de bestralingsexperimenten met oplos-singen, die zo goed mogelijk van zuurstof zijn ontdaan, produkten, zoals 193 of 194, nooit konden worden gedetekteerd; dergelijke pro-dukten moesten een karakteristiek uv spektrum bezitten. Bovendien is een sterk argument tegen zo'n veronderstelling het feit dat bij de bestraling van 171 (schema 7.4) een intermediair, dat korrespon-deert met 193, niet zou leiden tot het gefsoleerde benzocoroneen-derivaat 174, maar tot de isomeer 175, en dat geen eenvoudig reak-tieschema voorgesteld kan worden voor de vorming van benzocoroneen uit 194. Daarom is het waarschijnlijk dat de cyclisering gevolgd wordt door een oxidatie, wat leidt tot de vorming van het radi-kaal 190. De tot nu toe gevolgde reaktieweg komt dan geheel over-een met die van de fotodehydrocyclisering van stilbeen en ana-loge verbindingen.

Ofschoon het radikaal in 190 gedelokaliseerd is over het ge-hele molekuul, zal de meer aromatische structuur 191, met een la-gere energieinhoud, een grotere waarschijnlijkheid bezitten. Het radikaal 191 zal gemakkelijk een 1,2-radikaal fenylverhuizing on-dergaan, wat leidt tot een derde intermediair 192. Verschillende van dergelijke 1,2-radikaal fenylverhuizingen zijn bekend²⁰⁶, waar-in het ongepaarde elektron altijd gelokaliseerd wordt op een ter-tiair koolstofatoom. In dit stadium 192 kan door oxidatie een twee-de waterstofatoom worden geabstraheerd, waardoor het 7-fenylbenzo-

[ghi]peryleen 166 ontstaat, van waaruit benzocoroneen gevormd kan worden via een normale dehydrocyclisering.

Formeel gezien kan een variatie in dit mechanisme optreden, wanneer het radikaal 191 ook ontstaat uit 194 door waterstofabstraktie met behulp van jodium. Dat 194 niet kon worden gedetecteerd in het reaktiemengsel zou dan verklaard moeten worden door aan te nemen dat het evenwicht van de reactie $161 \rightleftharpoons 189 \rightleftharpoons 194$ zeer sterk naar links ligt en in aanwezigheid van een oxidatiemiddel naar rechts verschuift.

Het intermediair 166 kon niet worden aangetoond in het reaktiemengsel. Dit is echter niet ongewoon voor het eerste cycliseringsprodukt dat ontstaat uit een verbinding, die twee opeenvolgende dehydrocyclisering kan ondergaan²⁰⁰. De laatste cyclisering moet evenwel een zeer snelle reactie zijn, zelfs wanneer een methylsubstituent aanwezig is op C₈ in 166, zoals in 180; dit is bevestigd door de fotocyclisering van 9-methyl-12-fenyldibenzo-[c,g]fenantreen 178 tot benzocoroneen 165 te volgen met uv spectroscopie. Vijf isosbestische punten zijn gevonden, wat erop wijst dat de concentratie van het intermediair 180 erg laag is.

De algemene opmerkingen gemaakt in § 2.7.1. gelden ook voor de experimenten die hier worden beschreven.

7-Methyl-1-(p-methoxyfenyl)naftaleen (195). Dezelfde werkwijze⁸³ als voor de bereiding van 7-methyl-1-fenylnaftaleen 44 werd gebruikt. Het produkt van de Grignard reactie van p-methoxyfenylmagnesiumbromide en 7-methyl α -tetralon werd gedehydrateerd met mierzuur. Het gevormde 7-methyl-1-(p-methoxyfenyl)-3,4-dihydronaftaleen werd gedehydrogeneerd met 2,3 dichloor-5,6 dicyaanchinon in kokende benzeen gedurende 2 dagen. Na verwijdering van het oplosmiddel werd het reaktiemengsel gezuiverd door kolomchromatografie over silicagel. Elutie met tetra gaf 195 in 60% opbrengst, smpt. 51-53⁰.

Het trifenylfosfoniumzout 196, smpt. 243-245⁰, werd verkregen via het broommethyliderivaat, smpt. 90-98⁰, zoals is beschreven (§ 2.7.3.) voor de bereiding van het trifenylfosfoniumderivaat van 7-broommethyl-1-fenylnaftaleen 71.

8'-Fenyl-di- β -naftylethyleen (160). Een Wittig reactie van het zout 71 en β naftaldehyde in dimethylformamide met NaOCH₃ als base gaf in 80% opbrengst een mengsel van cis- en trans-160, in methanol als oplosmiddel was de opbrengst slechts 16%. Het mengsel van isomeren werd gezuiverd door kolomchromatografie over silicagel met benzeen/hexaan (1/4) als eluens. Cis smpt. 95-105⁰, m/e 356, nmr (CS₂) 6.67 (s, 2H ethyleen), 6.76-7.82 (m, 18H).

Trans smpt. 158-159⁰, na kristallisatie uit methanol/ethylacetaat, m/e 356, uv max (C₂H₅OH) [215 nm (log ϵ 4.62)], [250 (4.44)], [258 (4.53)], [270 (4.66)], 276 (4.71), 285 (4.59), 296 (4.49), [323 (4.53)], 335 (4.62), [345 (4.54)], nmr (CS₂) δ 7.15 (s, 2H ethyleen), 7.22-7.47 (m, 4H β), 7.40 (s, 5H ϕ), 7.57-7.83 (m, 9H).

1-(1-Fenyl-7-naftyl)-2-(9-fenantryl)ethyleen (167). Een Wittig reactie van het zout 71 en 9-fenantraldehyde²⁰⁸ in dimethylformamide met NaOCH₃ als base gaf het ethyleen 167 in 76% opbrengst. De trans isomeer werd in zuivere vorm verkregen door kolomchromatografie over Al₂O₃ en kristallisatie uit methanol/ethylacetaat, smpt. 154-156⁰, m/e 406, uv max (CH₃OH) 224 nm (log ϵ 4.65), [227 (4.65)], 251 (4.69), [263 (4.67)], 268 (4.68), [295 (4.37)], 339 (4.45), nmr (CS₂) δ 7.25 en 7.09 (deel van AB-patroon van de ethyleen protonen, J_{AB} = 16.0 Hz), 7.26-7.91

(m, 13H), 7.41 (s, 5H- ϕ), 8.13 (m, 1H- α), 8.50 (m, 1H- α_3), 8.58 (m, 1H- α_3).

1-[1-(p-Methoxyfenyl)-7-naftyl]-2-(6-methyl-2-naftyl)ethyleen (171).
Behandeling van 2,6-dimethylnaftaleen met één equivalent N-broomsuccinimide⁷⁷ gaf een mengsel van 2 broommethyl-6-methylnaftaleen (50%) en 2,6-dibroommethylnaftaleen (25%). Het mengsel werd via een Sommelet reactie omgezet in een mengsel van aldehydes, zoals is beschreven voor de bereiding van 1-naftaldehyde²⁰⁹. De aldus verkregen vaste stof werd opgelost in benzeen en gechromatografeerd over silicagel. Elutie met hexaan/benzeen (1/4) gaf het 6-methyl-2-naftaldehyde 197, smpt. 123-124°, in 40% opbrengst. Verdere elutie met benzeen gaf 2,6-naftaleen-dialdehyde, smpt. 173-175°, in 20% opbrengst.

Een Wittig reactie van 196 en 197 in dimethylformamide met NaOCH₃ als base gaf een mengsel van cis- en trans-171 in 85% opbrengst. De trans isomeer werd verkregen door kolomchromatografie over Al₂O₃ en kristallisatie uit methanol, smpt. 136-142°, m/e 400, nmr (CS₂) δ 2.44 (s, 3H CH₃), 3.80 (s, 3H OCH₃), 6.97 en 6.88 (deel van AB-patroon, 2H, J_{AB} = 8.8 Hz), 7.11-7.75 (m, 15H), 7.80 (s, 1H α).

1-[1-(p-Methoxyfenyl)-7-naftyl]-2-(7-methyl-2-naftyl)ethyleen (182).
Bromering van 2,7-dimethylnaftaleen met één equivalent N-broomsuccinimide gaf 2-broommethyl-7-methylnaftaleen in 60% opbrengst. Een analytisch zuiver monster werd verkregen door herhaalde kristallisatie uit tetra, smpt. 98-100° (lit.⁷⁷ 100°). Het bromide werd via een Sommelet reactie²⁰⁹ omgezet in het 7-methyl-2-naftaldehyde 198, smpt. 113-115°, zoals boven beschreven is voor het aldehyde 197.

Een Wittig reactie van het zout 196 en 198 in dimethylformamide met NaOCH₃ als base gaf een mengsel van cis en trans-182 in 60% opbrengst. Het mengsel werd gezuiverd door kolomchromatografie over Al₂O₃. Ondanks herhaalde pogingen kon geen analytisch zuiver monster worden verkregen met behulp van chromatografie en kristallisatie. Trans (gemengd met een weinig cis isomeer) smpt. 136-140°, m/e 400, nmr (CS₂) δ 2.39 (s, 3H CH₃), 3.74 (s, 3H OCH₃), 6.6-7.8 (m, 18H).

Bestralingen van de dinaftylethyleenderivaten 160, 167, 171 en 182
werden uitgevoerd onder stikstofatmosfeer in een oplossing van benzeen (2.8-3.4 $\times 10^{-4}$ molair), waaraan 50-300 mol % jodium was toegevoegd als oxidant. Sylvania 360 nm lampen werden gebruikt als de lichtbron. De bestraling werd gevolgd met dunnelaagchromatografie en uv spektroskopie. Wanneer de uitgangsstof nagenoeg geheel verdwenen was (4-5 uur) werd het oplosmiddel verwijderd en het residu gechromatografeerd over

silicagel om polymeren en oxidatieproducten te verwijderen. Op deze wijze werd tevens een ruwe scheiding verkregen van de fotoproducten. De aldus verkregen hoofdfrakties werden vervolgens herhaalde malen gechromatografeerd over Al_2O_3 en verder gezuiverd door kristallisatie. Sommige antraceenderivaten konden niet analytisch zuiver worden verkregen vanwege de snelle oxidatie aan de lucht.

Er werden drie fotoproducten geïsoleerd bij de bestraling van 160:

10-Fenyldibenzo[c,g]fenantreen (161), opbrengst 7%; smpt. $174-178^\circ$ na kristallisatie uit methanol; m/e 354; uv max (CH_3OH) [245 nm ($\log \epsilon$ 4.40)], [260 (4.13)], [315 (3.84)], 327 (3.90), 346 (3.98), 358 (3.97); nmr (CS_2) δ 8.05 (d, 2H-a), 7.55-6.80 (multiplet, bestaande uit verschillende dubletten), 6.60-6.20 (breed asymmetrisch signaal, 6H). Bij verlaging van de temperatuur scherpt het laatste signaal op, terwijl tevens een multiplet ontstaat bij hoger veld; bij -32° is er een scherp signaal aanwezig bij δ 6.51 ppm, aan beide zijden geflankeerd door complexe multipletten.

10-Fenylnafto[1,2-a]antraceen (162), opbrengst 10%; m/e 354; uv max (CH_2Cl_2) 303, 315, 342, 359 en 383 nm; nmr (CS_2) δ 7.33-7.80 (m, 13H), 7.85 (d, 1H-a), 8.07 (d, 1H-a), 8.41 (s, H_9), 9.18 (m, H_1), 9.52 (s, H_{14}).

Benzo[a]coroneen (165), opbrengst 42%; smpt. $309.5-311^\circ$, gemeten met een smeltpuntmicroscop (lit.²⁰² $292-294^\circ$ in een geevakuëerde buis); m/e 350; uv max (C_6H_6) [295 nm ($\log \epsilon$ 4.56)], 306 (4.85), 318 (5.11), 341 (4.25), 357 (4.26), 374 (4.20), 406 (2.83), 414 (2.73), 431 (2.42); nmr (HMPA, HMDS) δ 5.50-5.65 (m, H_4 en H_5), 6.43 (s, H_9 , H_{10} , H_{13} en H_{14}), 6.48 (s, H_{11} en H_{12}), 6.57 (d, H_1 en H_8), 7.05-7.25 (m, H_3 en H_6), 7.41 (d, H_2 en H_7). Hetzelfde produkt werd verkregen bij bestraling van een oplossing van 177 of 178 en jodium in benzeen (vide infra).

Eveneens drie fotoproducten werden geïsoleerd bij de bestraling van 167:

12-Fenyldibenzo[c,g]chryseen (168), opbrengst 2%; smpt. $88-91^\circ$ na kristallisatie uit methanol; m/e 404; uv max (CH_3OH) 225 nm ($\log \epsilon$ 4.52), 252 (4.67), [285 (4.34)], [295 (4.22)], [311 (4.05)], 349 (4.08), 366 (4.00); nmr (CS_2) δ 8.3-6.7 (m), 6.3-5.9 (breed signaal dat niet is gesplitst). Bij 0° verandert het laatste signaal in een multiplet bestaande uit verschillende multipletten tussen δ 6.4-5.5 ppm. De tempe-

ratuurafhankelijkheid wijst op de vrije rotatie van de fenylgroep bij hogere temperaturen.

12-Fenyldibenzo[b,g]chryseene (169), opbrengst 16%; smpt. 205-211° na kristallisatie uit methanol; m/e 404; uv max (CH₃OH) 226 nm (log ε 4.59), [245 (4.59)], [253 (4.66)], [263 (4.72)], 268.5 (4.77), 287.5 (4.71), 299 (4.85), 312 (4.92), [350 (3.70)], 366 (3.84), 385 (3.96), 4.07 (3.88); nmr (CS₂) δ 7.32-7.76 (m, 11H), 7.83 (d, H₁₀), 7.99 (d, H₁₅), 8.34 (d, H₉), 8.45 (s, H₁₁), 8.55 en 8.65 (k, H₄, H₅ en H₈), 9.01 (m, H₁), 9.39 (s, H₁₆).

Dibenzo[a,g]coroneen (170), opbrengst 30%; smpt. 343-345° na kristallisatie uit xyleen (lit.²¹² 327-328° in een geëvacueerde buis); m/e 400; uv max (C₆H₆) 291 nm (log ε 4.62), [300 (4.59)], 310.5 (4.89), 325 (5.15), 344 (4.52), 357 (4.37), 375 (4.36), 407 (2.85), 415 (2.77), 431 (2.40); nmr (HMPA, HMDS) δ 5.41-5.78 (m, H₂, H₃, H₁₂ en H₁₃), 6.36 (s, H₇ en H₈), 6.54 (d, H₆ en H₉), 6.94-7.17 (m, H₁, H₅, H₁₀ en H₁₄), 7.37 (d, H₅ en H₁₀), 7.39 (s, H₁₅ en H₁₆).

Slechts twee fotoprodukten werden naast 5% uitgangsstof geïsoleerd bij de bestraling van 171:

3-Methyl-10-(p-methoxyfenyl)nafto[1,2-a]antracene (173), opbrengst 15%; smpt. 207-210° na herhaalde kristallisaties uit dichloormethaan/hexaan; m/e 398; nmr (CDCl₃) δ 2.61 (s, 3H CH₃), 3.91 (s, 3H OCH₃), 7.02-7.85 (m, 12H), 8.11 (m, 1H-a), 8.51 (s, H₉), 9.19 (d, H₁), 9.63 (s, H₁₄).

4-Methoxy-2-methylbenzo[a]coroneen (174), opbrengst 25%; het ruwe produkt werd gezuiverd door sublimatie bij 260° (0.5 mm), gevolgd door herhaalde kristallisaties uit dichloormethaan/hexaan, smpt. 202-203.5°; m/e 394; uv max (C₆H₆) [314 nm (log ε 4.87)], 324.5 (5.09), 346 (4.30), 364 (4.28), 380.5 (4.16), 415 (3.27), 440 (3.46); nmr (CS₂) δ 3.39 (s, 3H CH₃), 3.97 (s, 3H OCH₃), 7.33 (d, H₅), 8.25-8.50 (m, 8H), 8.39 (s, H₃), 8.89 (d, H₆), 9.05 (d, H₇). Analyse, gevonden: C, 90.1; H, 4.6; berekend voor C₃₀H₁₈O: C, 91.34; H, 4.60. Hetzelfde produkt werd verkregen bij bestraling van een oplossing van 179 en jodium in benzeen (vide infra).

Opnieuw drie fotoprodukten werden geïsoleerd bij de bestraling van 182:

2-Methyl-10-(p-methoxyfenyl)nafto[1,2-a]antracene (185), opbrengst 25%;

m/e 398, nmr (CS_2) δ 2.59 (s, 3H CH_3), 3.73 (s, 3H OCH_3), 7.1-7.8 (m, 12H), 7.92 (d, 1H- α), 8.37 (s, H_9), 8.93 (m, H_1), 9.46 (s, H_{14}).

11-Methyl-1-(p-methoxyfenyl)nafto [1,2-a]antraceen (186), opbrengst 25%, m/e 398, uv max (hexaan) 231, 272, 316 en [344] nm, het uv spectrum bestaat uit brede absorptiebanden, waarin geen enkele fijnstructuur aanwezig is, nmr (CS_2) δ 2.20 (s, 3H CH_3), 3.45 (s, 3H OCH_3), 6.94-7.84 (m, 12H), 5.77-6.13 (breed asymmetrisch signaal, 4H). Bij verlaging van de temperatuur scherpt het laatste signaal op, bij -52° ontstaan twee AB-patronen bij δ 6.37 en 6.07 ($J_{AB} = 8.5$ Hz), en bij δ 5.58 en 5.47 ($J_{AB} = 8.5$ Hz).

4-Methoxybenzo[a]coroneen (187), opbrengst 8%, smpt. $222-225^\circ$ na kristallisatie uit xyleen, m/e 380, uv max (C_6H_6) 321 nm ($\log \epsilon$ 5.07), 334 (4.56), 343.5 (4.40), 361 (4.35), 375.5 (4.22), 409.5 (3.12), 434 (3.26), nmr (CDCl_3) δ 4.10 (s, 3H OCH_3), 7.53 (d, H_5), 8.40-8.65 (m, 9H), 9.03 (d, H_3), 9.14 (d, 1H α_3), 9.21 (d, 1H α_3).

De verbindingen 176a, 176b en 176c werden gesynthetiseerd als volgt

1-(p-Bifenyllyl)-2-(3-fenantryl)ethyleen (176a). De synthese van het trifenylfosfoniumzout van 3-broommethyلفenantrien 72 is reeds beschreven in hoofdstuk 2. Een Wittig reactie van het zout en 4-bifenylaldehyde in dimethylformamide met NaOCH_3 als base gaf in 65% opbrengst een mengsel van cis en trans 176a. In methanol als oplosmiddel was de opbrengst erg laag. Het mengsel van isomeren werd gezuiverd door kolomchromatografie over Al_2O_3 . Elutie met tetra gaf de cis isomeer, terwijl de zuivere trans isomeer werd verkregen door elutie met hexaan/benzeen (1/5). Cis smpt. $142-144^\circ$ na kristallisatie uit tetra, m/e 356, uv max (CH_3OH) 252.5 nm ($\log \epsilon$ 4.73), [267 (4.50)], 319.5 (4.35), nmr (CS_2) δ 6.67 en 6.79 (AB, 2H ethyleen, $J_{AB} = 12.0$ Hz), 7.16-7.78 (m, 16H), 8.24 (m, 1H- α_3), 8.47 (s, 1H- α_3).

Trans smpt. $224-226^\circ$, m/e 356, uv max (CH_3OH) 244 nm ($\log \epsilon$ 4.49), 254 (4.49), [280 (4.39)], 287 (4.41), [335 (4.69)], 345 (4.73), [367 (4.46)], nmr (CS_2) δ 7.27 (s, 2H ethyleen), 7.21-7.84 (m, 16H), 8.58 (s, 1H- α_3), 8.60 (m, 1H- α_3).

1-(p-Bifenyllyl)-2-(6-methyl-3-fenantryl)ethyleen (176b) 3,6-Dimethylfenantrien 199, smpt. $144-146^\circ$ (lit.²¹⁰ $143-144^\circ$), werd verkregen door fotodehydrocyclisering van 4,4'-dimethylstilbeen, volgens de methode van Mallory⁵⁶. Het produkt 199 werd behandeld met één equivalent N

broomsuccinimide in tetra. Het mengsel van de mono- en dibroomsubstitutieproducten werd gedurende 8 uur gekookt met een equimolaire hoeveelheid trifenylfosfine in xyleen. Een Wittig reactie van het ruwe fosfoniumzout en 4-bifenyldaldehyde in ethanol met NaOC_2H_5 als base gaf een tamelijk complex reactiemengsel. Het verwachte mengsel van cis en trans-176b werd geïsoleerd in 30% opbrengst door kolomchromatografie over silicagel met benzeen/hexaan (1/2) als eluens. Voor de zuivering van de isomeren werd dezelfde werkwijze gebruikt als voor de zuivering van 176a. *Cis*: smpt. 130-132° na kristallisatie uit ethanol, m/e 370, uv max (CH_3OH) 250 nm ($\log \epsilon$ 4.72), 254 (4.74), [270 (4.51)], 322 (4.33), nmr (CS_2) δ 2.42 (s, 3H CH_3), 6.67 en 6.77 (AB, 2H ethyleen, $J_{\text{AB}} = 12.0$ Hz), 7.15-7.66 (m, 15H), 8.00 (s, 1H- α_3), 8.46 (s, 1H- α_3). *Trans* smpt. 209-212° na kristallisatie uit dichloormethaan, m/e 370; uv max (CH_3OH) 227 nm ($\log \epsilon$ 4.42), 245 (4.52), 255 (4.52), [285 (4.45)], 289 (4.46), [335 (4.59)], 348.5 (4.76), [355 (4.70)], 373.5 (4.47), nmr (CS_2) δ 2.62 (s, 3H CH_3), 7.20-7.74 (m, 17H), 8.40 (s, 1H- α_3), 8.57 (s, 1H- α_3).

1-(*p*-Anisyl)-4-methylcyclohexeen (200) werd bereid uit 4-methylcyclohexanon, zoals beschreven is door Khastagir en Bhattacharayya²¹¹. Het produkt van de Grignard reactie van *p*-methoxyfenylmagnesiumbromide en 4-methylcyclohexanon werd gedehydrateerd met 90% mierzuur. In dit voorschrift werd de volgende wijziging aangebracht het reactiemengsel werd niet gedestilleerd in vacuo maar gezuiverd door herhaalde kristallisatie uit methanol. Het produkt 200 werd verkregen in 73% opbrengst, smpt. 69-71° (lit.²¹¹ 72°), nmr (CS_2) δ 0.97 (s, 3H CH_3), 1.14-2.46 (m, 7H), 3.65 (s, 3H OCH_3), 5.83 (m, 1H vinyl), 6.64 en 7.11 (AB, 4H, $J_{\text{AB}} = 8.7$ Hz).

4'-Methoxy-4-methylbifenyl (201) werd bereid door dehydrogenering met 2,3-dichloor-5,6-dicyaanchinon zoals is beschreven voor de dihydroverbinding 219. 4'-Methoxy-4-methylbifenyl 201 werd verkregen in 70% opbrengst, smpt. 109° na kristallisatie uit methanol (lit.²¹¹ 110°), nmr (CS_2) δ 2.30 (s, 3H CH_3), 3.69 (s, 3H OCH_3), 6.76 en 7.30 (AB, 4H, $J_{\text{AB}} = 8.7$ Hz), 7.05 en 7.26 (AB, 4H, $J_{\text{AB}} = 8.4$ Hz).

4'-Methoxy-4-bifenyldaldehyde (202). Behandeling van 201 met een equivalent hoeveelheid N-broomsuccinimide in tetra gaf 4'-methoxy-4-broommethylbifenyl 203, smpt. 116-117° na kristallisatie uit tetra, in 75% opbrengst. Aan een oplossing van natrium (0.468 g, 20 mmol) en 2-nitropropan (2.00 g, 23 mmol) in absolute ethanol (60 ml) werd het

bromide 203 (5.54 g, 20 mmol) toegevoegd en het reaktiemengsel 4 uur bij kamertemperatuur geroerd. Daarna werd het oplosmiddel verwijderd, water toegevoegd en geëxtraheerd met ether. De extracten werden gewassen met 10% NaOH oplossing en vervolgens met water. De etherlaag werd gedroogd (MgSO_4) en vervolgens ingedampt, waarbij een olie werd verkregen die werd gechromatografeerd over silicagel. Elutie met benzeen/hexaan (3/1) gaf het aldehyde 202 in 60% (2.58 g) opbrengst, smpt. $104-106^\circ$ na kristallisatie uit methanol; nmr (CCl_4) δ 3.82 (s, 3H OCH_3), 6.89 en 7.46 (AB, 4H, $J_{AB} = 8.9$ Hz), 7.60 en 7.80 (AB, 4H, $J_{AB} = 8.4$ Hz), 9.93 (s, 1H CHO). Analyse, gevonden: C, 79.7; H, 5.7; berekend voor $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_2$: C, 79.23; H, 5.70.

1-[4-(p'-Methoxybifenylyl)]-2-(2,4-dimethyl-6-fenantryl)ethyleen (176c).

De synthese van het trifenylfosfoniumzout van 2,4-dimethyl-6-broommethylfenantreen 76 is reeds beschreven in hoofdstuk 2. Een Wittig reactie van het zout 76 en 4'-methoxy-4-bifenylylaldehyde 202 in dimethylformamide met NaOC_2H_5 als base gaf in 70% opbrengst een mengsel van cis- en trans-176c; in methanol was de opbrengst veel lager. Het reaktiemengsel werd gezuiverd door kolomchromatografie over silicagel. Met hexaan werd eerst wat 2,4,6-trimethylfenantreen 204 geëluëerd. Elutie met benzeen/hexaan (1/2) gaf de cis isomeer, terwijl de trans isomeer werd verkregen met benzeen/hexaan (2/1) als eluens. Analytisch zuivere monsters van 176c werden verkregen door kristallisatie uit methanol/dichloormethaan. *Cis*: smpt. $139-141^\circ$; uv max (CH_3OH) 255 nm ($\log \epsilon$ 4.73), [272 (4.52)], 331 (4.47); nmr (CS_2) δ 2.42 (s, 3H CH_3), 2.57 (s, 3H CH_3), 3.71 (s, 3H OCH_3), 6.57 en 6.67 (AB, 2H ethyleen, $J_{AB} = 12.0$ Hz), 6.75 en 7.30 (AB, 4H, $J_{AB} = 8.8$ Hz), 7.05 (s, 1H- β), 7.24 (s, 4H), 7.28 en 7.60 (AB, 2H, $J_{AB} = 8.3$ Hz), 7.42 (s, 1H- α), 7.45 (s, 2H- $\alpha\beta$), 8.66 (s, 1H- α_3). Analyse, gevonden: C, 89.6; H, 6.3; berekend voor $\text{C}_{31}\text{H}_{26}\text{O}$: C, 89.82; H, 6.32.

Trans: smpt. $239-242^\circ$; uv max (CH_2Cl_2) 246 nm ($\log \epsilon$ 4.57), [255 (4.50)], [260 (4.42)], 283 (4.42), 293 (4.43), 358 (4.74), [375 (4.58)]; nmr (AsCl_3) δ 2.54 (s, 3H CH_3), 3.21 (s, 3H CH_3), 3.87 (s, 3H OCH_3), 6.98 en 7.06 (deel van een AB-patroon, ethyleen, $J_{AB} = 8.6$ Hz), 7.26-7.76 (m, 13H), 7.89 (s, 2H), 8.93 (s, 1H- α_3). Analyse, gevonden: C, 89.4; H, 6.2; berekend voor $\text{C}_{31}\text{H}_{26}\text{O}$: C, 89.82; H, 6.32.

2,4,6-Trimethylfenantreen (204), smpt. 84° na kristallisatie uit methanol; m/e 220; uv max (CH_3OH) 213 nm ($\log \epsilon$ 4.34), 227 (4.26), [248 (4.24)], 254 (4.91), 278.5 (4.07), 289 (4.01), 300.5 (4.11), 320 (2.76), 336 (2.79), 352 (2.80); nmr (CS_2) δ 2.31 (s, 3H CH_3), 2.43

(s, 3H CH₃), 2.87 (s, 3H CH₃), 7.01 (s, H₂), 7.24 (s, H₁), 7.28 en 7.41 (AB, H₉ en H₁₀, J_{AB} = 8.8 Hz); 7.14 en 7.52 (AB, H₇ en H₈, J_{AB} = 8.0 Hz), 8.39 (s, H₅).

9-Fenyldibenzo[c,g]fenantreen (177). Een oplossing van 176a (180 mg, 0.5 mmol) en jodium (380 mg, 1.5 mmol) in benzeen (1 l) werd gedurende 7,5 uur bestraald bij 360 nm. Na verwijdering van het oplosmiddel werd het residu gezuiverd door kolomchromatografie over Al₂O₃. Het produkt 177 werd verkregen in 54% opbrengst door elutie met benzeen/hexaan (1/8). Kristallisatie uit methanol gaf een zuiver produkt, smpt. 187-189⁰; m/e 354; uv max (CH₃OH) 221 nm (log ε 4.65), 235 (4.77), [245 (4.61)], 273 (4.64), [278 (4.60)], 307 (4.40), [330 (4.22)]; nmr (CS₂) δ 7.09-7.33 (m, 5H-φ), 7.19 (t, H₁₂), 7.43 (t, H₁₃), 7.61 en 7.84 (AB, H₇ en H₈, J_{AB} = 8.2 Hz), 7.70-7.78 (m, 6H-α), 7.85 (m, H₁₄), 8.55 (m, H₁₁), 8.59 (s, H₁₀). Verdere elutie met benzeen gaf benzocoroneen in 29% opbrengst.

Bestraling van een oplossing van 177 (116 mg, 0.33 mmol) en jodium (90 mg, 0.35 mmol) in benzeen (1.5 l) gedurende 8 uur bij 300 nm in een Rayonet reactor gaf 29% benzocoroneen 165, terwijl 55% van 177 werd teruggewonnen. Echter 7-fenylbenzo[ghi]peryleen 166 kon niet worden gedetekteerd in het reactiemengsel.

9-Methyl-12-fenyldibenzo[c,g]fenantreen (178). Dezelfde werkwijze als voor de bereiding van het pentaheliceen 177 werd gebruikt. Een opbrengst van 66% van het pentaheliceen 178 werd verkregen bij bestraling van een oplossing van 176b (118 mg, 0.32 mmol) en jodium (97 mg, 0.38 mmol) in benzeen (1 l) gedurende 3,5 uur. In dit geval werd slechts een paar procent benzocoroneen 165 gefsoleerd als nevenprodukt. Produkt 178 had een smpt. 128-130⁰ na kristallisatie uit methanol; m/e 368; uv max (CH₃OH) [220 nm (log ε 4.64)], 224 (4.67), 238 (4.81), [247 (4.62)], 275 (4.65), 308 (4.39), [315 (4.36),]335 (4.29)], 380 (2.38); nmr (CS₂) δ 2.25 (s, 3H CH₃), 7.13-7.40 (m, 6H), 7.61-7.88 (m, 8H), 7.91 (d, 1H-α), 8.36 (s, H₁₀), 8.69 (s, H₁₁).

Bestraling van een oplossing van 178 (135 mg, 0.37 mmol) en jodium (70 mg, 0.28 mmol) in benzeen (1.5 l) bij 300 nm gaf na 5 uur opnieuw benzocoroneen 165 in 23%, terwijl 66% van de uitgangsstof werd teruggewonnen. Het monodehydrocycliseringsprodukt 7-methyl-8-fenylbenzo[ghi]peryleen 180 werd niet gevonden in het reactiemengsel.

8,10-Dimethyl-12-(p-methoxyfenyl)benzo[c,g]fenantreen (179). Een oplossing van 176c (150 mg, 0.36 mmol) en jodium (91 mg, 0.36 mmol) in

benzeen (1 l) werd gedurende 9 uur bestraald bij 360 nm. Na verwijdering van het oplosmiddel werd het residu gechromatografeerd over silicagel om polymere produkten te verwijderen. Het eluaat werd daarna gechromatografeerd over Al_2O_3 . Elutie met benzeen/hexaan (1/2) gaf het pentaheliceen 179 in 52% opbrengst; 4-methoxy-2-methylbenzo[a]coroneen 174 werd geïsoleerd in 11% opbrengst door elutie met benzeen/hexaan (3/2). Alle fysische en spektroskopische gegevens van dit laatste produkt bleken identiek te zijn aan die van de verbinding verkregen bij bestraling van 171.

Een analytisch zuiver monster van 179 werd verkregen na kristallisatie uit methanol, smpt. 218-220°; uv max (CH_3OH) 231 nm (log ϵ 4.71), 255 (4.52), 281 (4.63), 289.5 (4.63), [310 (4.39)], [333 (4.16)], [355 (3.87)], [400 (2.35)]; nmr (CS_2) δ 1.58 (s, 3H CH_3), 2.59 (s, 3H CH_3), 3.68 (s, 3H OCH_3), 6.63 en 7.07 (AB, 4H- ϕ , J_{AB} = 8.9 Hz), 6.99 (s, H_9), 7.52 en 7.78 (AB, H_{13} en H_{14} , J_{AB} = 8.3 Hz), 7.51-7.77 (m, 7H), 7.99 (s, H_{11}). Analyse, gevonden: C, 89.6; H, 5.8; berekend voor $\text{C}_{31}\text{H}_{24}\text{O}$: C, 90.26; H, 5.86.

Bestraling van een oplossing van 179 (216 mg, 0.53 mmol) en jodium (186 mg, 0.75 mmol) in benzeen (1.5 l) gedurende 8 uur bij 300 nm gaf een reaktiemengsel dat 60% uitgangsstof en 37% 174 bevatte. Echter het 6-methyl-8-(p-methoxyfenyl)benzo[ghi]peryleen 181 kon niet worden gedetekteerd.

De cyclisering van 9-fenyldibenzo[c,g]fenantreen 177 in een smelt van NaCl en AlCl_3 werd uitgevoerd, zoals is beschreven voor de cyclisering van 235 (hfd. 8). Na kolomchromatografie over Al_2O_3 met als eluens benzeen/hexaan (1/3) werden drie frakties verkregen met verschillend uv spectrum. De eerste fraktie (hoofdprodukt) werd gezuiverd door sublimatie bij 180° (1 mm), gevolgd door kristallisatie uit hexaan/ CH_2Cl_2 en werd geïdentificeerd als benzo[ghi]peryleen 188, smpt. 272-273 (lit.²³⁸ 273°); m/e 276; uv max (C_6H_6) 292, 303, 331, 348, 367.5, 388 en 408 nm. De derde fraktie (hoofdprodukt), m/e 350, bevatte benzo[a]coroneen 165. De tweede fraktie (minder dan 20%) bevatte een aantal frakties, waarvan de β band in het uv spectrum van 303 naar 314 nm verschoof. De frakties, waarin alleen m/e 352 voorkwam, werden bestraald met een equivalent jodium in benzeen met een hogedruk kwiklamp; de karakteristieke absorptiebanden van 165 werden evenwel niet verkregen; uv max (C_6H_6) 300, 309, [329], 347, 367 en 388 nm.

OMLEGGINGEN BIJ DE FOTOCYCLISERING VAN 4,5-DIFENYLTRI-FENYLEEN EN 4,5-DIFENYLFENANTREEN

8.1. INLEIDING

In het voorgaande hoofdstuk zijn de resultaten beschreven van een onderzoek naar de fotocyclisering van 10-fenyldibenzo[c,g]fenantreen 161. Aangetoond is dat de cyclisering van deze verbinding gepaard gaat met een 1,2-verhuizing van de fenylgroep, gevolgd door een tweede cyclisering.

Het kenmerkende van verbinding 161 is, dat de fenylgroep nagenoeg geheel gelegen is boven de eindstandige benzeenring van het pentaheliceen gedeelte. Zoals reeds in hoofdstuk 3 is uiteengezet, is het met de nieuwe fotocycliseringsreactie van 1,4-diarylbutenylen mogelijk verbindingen te synthetiseren, waarbij twee fenylringen boven elkaar gelegen zijn, zoals in 4,5-difenyltrifenyleen 101 en 4,5-difenylfenantreen 98. In dit hoofdstuk wordt nagegaan of ook bij deze verbindingen nog cycliseringen zullen optreden bij bestraling in aanwezigheid van jodium.

Ook bij genoemde verbindingen, waarbij twee fenylringen boven elkaar gelegen zijn, treedt bij bestralen een 1,2-fenylverhuizing op. Bovendien vindt een complexer type omlegging plaats: een sigma-trope omlegging in het intermediaire radikaal, waarin ook de fenylverhuizing plaatsvindt.

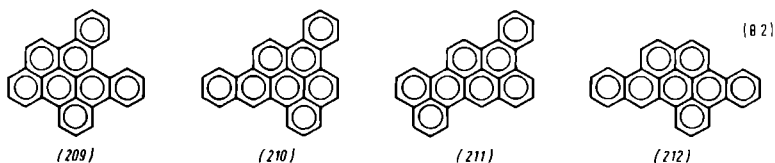
8.2. RESULTATEN

8.2.1. Bestraling van 4,5-difenyltrifenyleen

Bestraling van een oplossing van 4,5-difenyltrifenyleen 101 en drie equivalenten jodium in benzeen gedurende 3 uur bij 300 nm onder N₂-atmosfeer gaf een tamelijk complex reactiemengsel. Na opwerken met behulp van kolomchromatografie over Al₂O₃ werden de uitgangsstof en drie fotoprodukten A, B en C geïsoleerd in respectievelijk 5, 29, 33 en 6% opbrengst. Bestraling van een oplossing van 101 in hexaan, waaraan geen jodium was toegevoegd, gaf daaren-

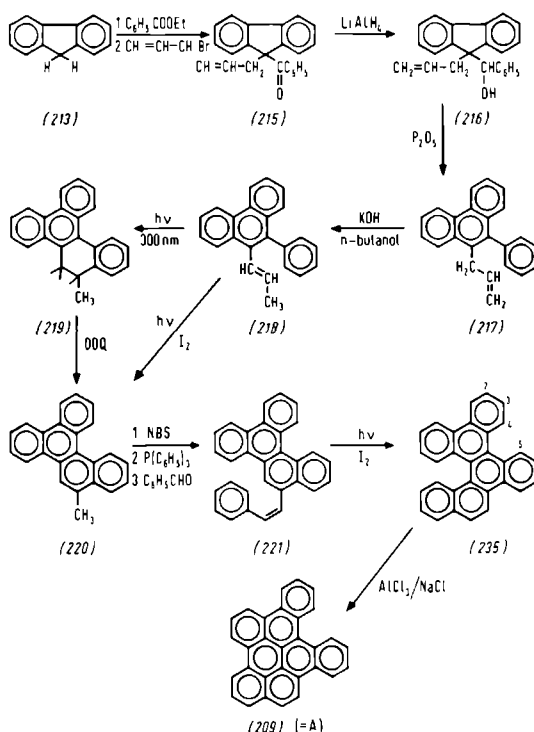
protonen en een meta proton. De δ -waarden en het koppelingspatroon waren in overeenstemming met H_{12} of H_{13} van 205, maar met geen enkel proton van 208. Aangezien proton H_{13} dichter gelegen is bij de fenylgroep dan H_{12} en daarom ten gevolge van het shielding effect de grootste upfield shift zal vertonen, werd de absorptie bij δ 7.66 ppm toegeschreven aan H_{13} (vgl. H_6 en H_7 in 4-fenylfenantreen § 3.4.). De overige nmr gegevens, een zes-protonen multiplet bij δ 9.08-9.43 ppm ("baai" protonen 3, 4, 7, 8, 10 en 11), een triplet bij δ 8.58 ppm, H_9 , een kwartet van signalen met gelijke intensiteit bij δ 8.29 ppm, zoals ook gevonden is in trifenyleen, H_5 en H_6 , en een multiplet van de 5 fenylprotonen bij δ 7.9-8.1 ppm, bevestigden de structuur van 205.

Het derde bestralingsprodukt, A, had een smeltpunt van 256-258°. Het produkt vertoonde een sterke fluorescentie in organische oplosmiddelen. Het uv spektrum in benzeen bestond uit een serie absorptiebanden bij 328, 357, 374, 394 en 416 nm, die karakteristiek zijn voor een benzo[b]pyreen of een peryleengroep²¹⁴. Het nmr spektrum vertoonde alleen absorpties van aromatische protonen, nl. twee duidelijk gescheiden multipletten van gelijke intensiteit bij δ 7.82-8.47 en 8.86-9.36 ppm. De δ -waarde van de laatste groep van protonen moest toegeschreven worden aan α_3 -protonen (b.v. in fenantreen) of α_4 -protonen (b.v. in benzo[c]fenantreen). Het nmr spektrum wees dus op een polycyclische aromaat, waarin geen fenylgroep als substituent aanwezig is. Dit was in overeenstemming met de brutoformule $C_{30}H_{16}$, waaruit bleek dat twee dehydrogeneringen waren opgetreden bij de vorming van A uit 101. Op grond van deze gegevens en aannemende dat alleen aromatische zes-ringen waren gevormd, kwamen er voor produkt A slechts 4 structuren 209-212 in aanmerking (schema 8.2).



Struktuur 212 kon uitgesloten worden, omdat zowel het smeltpunt (391°) als het uv spectrum²¹⁵ duidelijk verschilden van dat van A. Op grond van uv spektra van hogere aromaten werd verwacht dat de absorptiebanden in het uv spectrum van 211 (p-banden) gelegen zouden zijn tussen 400 en 470 nm²¹⁴. Derhalve kon ook deze structuur worden uitgesloten. Clar²¹⁶ vermeldt de verbinding 209; hij geeft het smeltpunt $243-244^{\circ}$ op, maar geen uv spectrum; het smeltpunt is slechts weinig lager dan dat voor produkt A. Vanwege het geringe verschil in smeltpunt, maar ook omdat een mechanisme voor de vorming van 209 uit 101 eenvoudiger was voor te stellen dan voor de vorming van 210, werd besloten 209 te synthetiseren om op onafhankelijke wijze zijn fysische en spektroskopische eigenschappen te vergelijken met die van A. Voor deze synthese werd uitgegaan van fluoreen 213 (schema 8.3).

(schema 8.3)



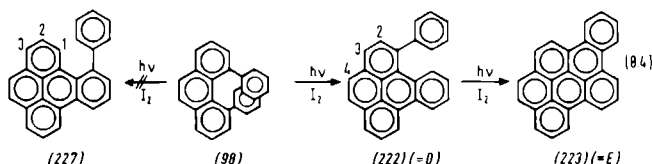
9-Benzoylfluoreen 214, bereid²¹⁹ uit 213 door behandeling met kalium en ethylbenzoaat in 50% opbrengst, werd in aanwezigheid van kaliumkarbonaat gealkyleerd met allylbromide²¹⁷. Het in 40% opbrengst ontstane 9-benzoyl-9-allylfluoreen 215 werd gereduceerd met LiAlH_4 , waarbij in kwantitatieve opbrengst het fenyl-9-(9-allylfluorenyl)carbinol 216 werd verkregen²¹⁷. Dit carbinol 216 werd verhit met P_2O_5 in xyleen. Op deze manier verkreeg Bavin²¹⁷ 9,10-dihydro-10-methylbenzo[g]chryseen 219 in 90% opbrengst. Wij isoleerden echter hoofdzakelijk 9-allyl-10-fenylfenantreen 217 (82%) en kleine hoeveelheden van de isomeren 218 (5%) en 219 (13%). Het allylderivaat 217 kon echter geïsomereerd worden in het propenyl derivaat 218 door behandeling met KOH in n-butanol, en 218 gaf 219 bij bestraling in hexaan bij 300 nm. Bestraling van een oplossing van 218 in aanwezigheid van jodium gaf een mengsel van 219 en het dehydrogeneringsproduct²¹⁸, 10-methylbenzo[g]chryseen 220. Deze verbinding kon ook uit 219 worden verkregen door oxidatie met 2,3-dichloor-5,6-dicyaanchinon (DDQ). Een Wittig reactie met het trifenylfosfoniumzout van het bromide van 220 en benzaldehyde gaf in 88% opbrengst 10-styrylbenzo[g]chryseen 221. Bij bestraling van een oplossing van 221 en jodium in benzeen bij 360 nm werd alleen tribenzo[c,g,p]chryseen 235 verkregen. In tegenstelling met enkele andere pentahelienen bleek 235 fotochemisch inert te zijn (vgl. hoofdstuk 9). De cyclisering van 235 tot benzo[e]nafto[1,2,3,4-ghi]peryleen 209 kon echter uitgevoerd worden in een smelt van AlCl_3 en NaCl.

Het smeltpunt en de spektroskopische gegevens van dit product bleken identiek te zijn aan die van de verbinding A, en het smeltpunt van een mengsel van A en 209 was niet verlaagd. De identiteit van produkt A is hierdoor dus volledig vastgesteld.

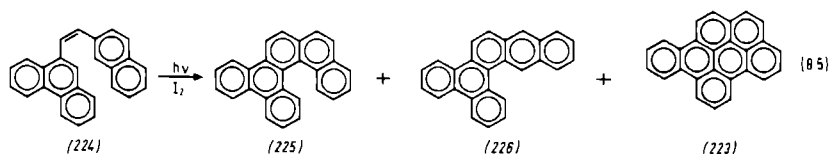
8.2.2. Bestraling van 4,5-difenylfenantreen

Teneinde meer inzicht te verkrijgen in de aard van het nieuwe type omlegging, dat optrad bij de vorming van 209 uit 101, werd 4,5-difenylfenantreen 98 bestraald onder identieke omstandigheden als 101. Ook in dit geval werd een tamelijk complex reaktiemengsel verkregen, wanneer jodium aanwezig was. Bestraling van een oplossing van 98 in hexaan, waaraan geen jodium was toegevoegd, gaf

nauwelijks een omzetting, zelfs niet na langere reaktietijden; de uitgangsstof kon voor meer dan 90% worden teruggewonnen. Het reaktiemengsel in het experiment met jodium werd gescheiden door kolomchromatografie over Al_2O_3 . Aldus werden de uitgangsstof en twee produkten, *D* en *E*, geïsoleerd in respectievelijk 12, 40 en 6% opbrengst. In één experiment werd bovendien een fraktie geïsoleerd, die een derde fotoprodukt, *F*, bevatte, maar de verbinding *F* kon niet worden gescheiden van *D*. Produkt *E* had de brutoformule $\text{C}_{26}\text{H}_{14}$ (m/e 326). In vergelijking met 98 was het aantal waterstofatomen in *E* met vier verminderd, wat erop wees dat *E* ontstond via twee dehydrocycliseringen. Produkt *E* werd ook in 85% opbrengst gevormd bij de bestraling van een oplossing van *D* in benzeen in aanwezigheid van een equivalent jodium. Naar analogie van de fotoprodukten 205 en 206, verkregen uit 101, zouden *D* en *E* wellicht 1-fenylbenzo[*e*]pyreen 222 en dibenzo[*e,ghi*]peryleen 223 kunnen zijn (schema 8.4).



Het uv spectrum van *E* vertoonde inderdaad absorpties, die karakteristiek zijn voor peryleenderivaten. Bovendien bleken alle fysische en spektroskopische eigenschappen identiek te zijn aan dat fotoprodukt van 1-(β -naftyl)-2-(9-fenantryl)ethyleen 224, dat dezelfde molekuulmassa bezat als *E*, en dat geïdentificeerd werd als 223 (schema 8.5).



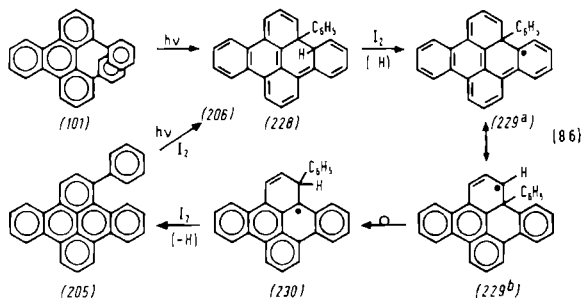
De structuur 227, die isomeer is met 222, kon op dezelfde manier worden uitgesloten als in het geval van fotoprodukt *B* uit 101. Het nmr spectrum van *D* vertoonde een triplet van multipletten bij δ 7.00 ppm, dat werd toegeschreven aan het proton H_{11} in 222. Dit signaal werd opgesplitst door H_{12} en H_{10} ($J_{ortho} \sim 8.5$ Hz) en door H_9 ($J_{meta} \sim 1.5$ Hz). De overige nmr gegevens waren geheel in overeenstemming met de structuur 222: twee één-proton multipletten bij δ 8.58 en 8.69 ppm, resp. de angulaire protonen H_8 en H_9 , een AB-patroon bij δ 7.75 en 8.02 ppm met $J_{AB} = 7.8$ Hz (H_2 en H_3) en een singulet bij δ 7.90 ppm voor H_4 en H_5 ; bij δ 7.40 ppm tenslotte absorbeerde een triplet van multipletten, toegekend aan H_{10} , dat gedeeltelijk gemaskeerd werd door een intens breed multiplet van de vijf fenylprotonen bij δ 7.27-7.42 ppm.

De structuur van *F* bleef onbekend, omdat dit produkt niet kon worden gescheiden van *D*. Het nmr spectrum van een mengsel van *D* en *F* vertoonde naast de normale laag veld absorpties ook nog een aantal signalen bij hoog veld, δ 6.77-6.97 ppm, voor de aromatische protonen. Bovendien vertoonde het spectrum zwakke signalen bij δ 6.33 en 6.43 ppm met het karakteristieke patroon van een allylgroep.

8.3. DISKUSSIE

In hoofdstuk 7 is aangetoond dat fotodehydrocyclisering in verbindingen met een fenylsubstituent op een koolstofatoom, dat betrokken is bij de ringsluiting, gepaard gaan met een 1,2-verhuizing van de fenylgroep. Er is waarschijnlijk gemaakt dat de omlegging optreedt in een radikaal, dat gevormd wordt door waterstofabstraktie van het primair gevormde cycliseringsprodukt. Indien we deze konklusies toepassen op de fotoreactie van 101, dan kan de vorming van de fotoprodukten 205 en 206 worden beschreven, zoals is weergegeven in schema 8.6. Door de aromatische ring, die het meest links gelegen is, weg te laten in alle formules in schema 8.6 ontstaat eenzelfde schema voor de fotoreactie van 98 tot 222 en 223.

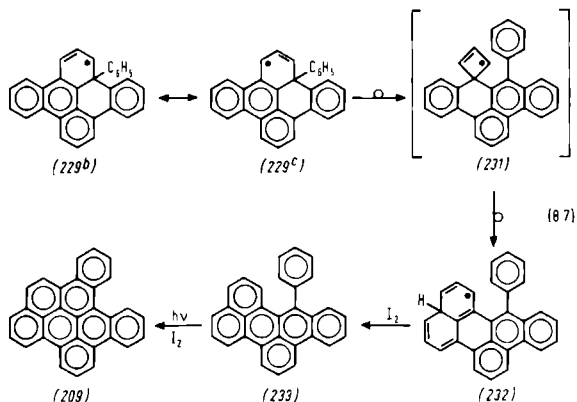
De vorming van het derde fotoprodukt 209 uit 101 is wellicht te verklaren door aan te nemen dat op een of andere manier de C_3-C_{3a} band verbroken wordt in 228 of 229 en dat een C_3-C_{14} band ge-



vormd wordt. Aangezien 209, evenals 206, slechts ontstaat in aanwezigheid van jodium, is het waarschijnlijker dat een dergelijke omlegging plaatsvindt in het radikaal* 229 dan in 228. In werkelijkheid impliceert bovenstaande suggestie dat de sterische hindering bij koolstofatoom C_{3a} in het radikaal 229 op twee manieren opgeheven kan worden: door een fenylverhuizing, zoals is weergegeven in schema 8.6, of door een omlegging van C_3 , zoals is weergegeven in schema 8.7. Het is opmerkelijk dat de opbrengsten van 205 en 209 ongeveer gelijk zijn, wat erop wijst dat geen voorkeur bestaat voor een van beide omleggingen.

De omlegging van 229 in 232 in schema 8.7 kan beschreven worden als een sigmatrope verhuizing van de allyl radikaal groep. Het aldus verkregen radikaal 232 bezit een energieinhoud, die te vergelijken is met die van 229. Waterstofabstraktie door jodium zal moeten leiden tot 14-fenylbenzo[e]perylene 233. Deze verbind-

- * Bestraling van een oplossing van 101 in benzeen (10^{-2} molair, jodium $5 \cdot 10^{-3}$ molair) in de trilholtte van een esr instrument (Varian V4500) met een Philips SW500 hogedruk kwiklamp gedurende twee uur leidt niet tot een meetbare hoeveelheid radicalen. In het reactiemengsel is echter wel de aanwezigheid van de fotoproducten waargenomen met behulp van uv spektroskopie. Bij dit experiment werd de bereidwillige medewerking ondervonden van de heer A.A.K. Klaassen, afd. molekuulspektroskopie.



binding kan niet worden aangetoond in het reaktiemengsel van 101. Dit is echter niet verwonderlijk voor het eerste cycliseringsprodukt van een verbinding, waarin twee opeenvolgende dehydrocycliserings kunnen optreden²⁰⁰. Blijkbaar is de snelheid van de tweede cyclisering veel groter dan die van de eerste cyclisering.

De voorgestelde reaktieweg voor de vorming van 232 uit 229 is een sigmatrope omlegging in een radikaal. Van dit type reactie zijn, voor zover ons bekend is, tot nu toe geen voorbeelden beschreven. Uit het voorgestelde schema kan niet worden bepaald of de sigmatrope reactie een thermische 1,5-verhuizing is of twee opeenvolgende fotochemische 1,3-verhuizingen via een intermediair als 231.

Er moet tenslotte op gewezen worden dat dit type verhuizing bij de fotocyclisering van 98 niet zal leiden tot een polycyclische aromatische verbinding, omdat een intermediair radikaal, dat correspondeert met 232, in dit geval niet gevormd kan worden. Het voorkomen in het reaktiemengsel, verkregen na bestralen van 98, van een relatief grote hoeveelheid teerprodukten en de aanwezigheid van nevenprodukten (*F*), die waarschijnlijk een allylgroep bevatten, kan erop wijzen dat ook in dit geval in een intermediair als 229 niet alleen een verhuizing van de fenylgroep voorkomt, zoals weergegeven in schema 8.6, maar dat ook andere reaktiewegen gevolgd kunnen worden.

8.4. EXPERIMENTEEL GEDEELTE

De algemene opmerkingen gemaakt in § 2.7.1. gelden ook voor de experimenten die hier worden beschreven.

4,5-Difenyltrifenyleen (101) en *4,5-difenyلفenantreen (98)*. De synthese van deze aromaten is reeds beschreven in hoofdstuk 3.

9-Benzoylfluoreen (214) werd bereid uit fluoreen 213 in 50% opbrengst, zoals beschreven door Wislicenus en Fehrle²¹⁹, smpt. 135-138° (methanol) (lit.²¹⁹ smpt. 138°), ir v (CCl₄) 1678 (C-O) cm⁻¹, nmr (CS₂) δ 5.34 (s, CH), 7.00-7.42 (m, 9H), 7.43-7.58 (m, 2H), 7.60-7.76 (m, 2H).

9-Benzoyl-9-allylfluoreen (215). Aan een kokende oplossing van het keton 214 (11.7 g, 0.045 mol) in aceton (120 ml) werden onder roeren achtereenvolgens hete methanol (120 ml), een verzadigde waterige oplossing van K₂CO₃ (10.7 g, 0.077 mol) en allylbromide (12.5 g, 0.103 mol) toegevoegd. Het reactiemengsel werd gedurende 1 uur gekookt. In die tijd veranderde de oorspronkelijk diep-oranje kleur in lichtgeel. Na afkoelen werd het reactiemengsel verdund met water (600 ml) en geëxtraheerd met ether. Na drogen op MgSO₄ werd het oplosmiddel afgedestilleerd en weinig methanol toegevoegd. Bij afkoelen tot 80° werd het ruwe 9-benzoyl-9-allylfluoreen verkregen als lichtgele kristallen. Een zuiver product werd verkregen na kristallisatie uit methanol, opbrengst 5.4 g (40%), smpt. 92° (lit.²¹⁷ smpt. 91-92°), ir v (CCl₄) 1678 (C O) cm⁻¹, nmr (CS₂) δ 2.96 (d, CH₂), 4.50-4.76 (m, 2H vinyl), 4.92-5.36 (m, 1H vinyl), 6.72-7.40 (m, 11H), 7.62-7.80 (m, 2H).

Fenyl-9-(9-allylfluorenyl)carbinol (216) werd bereid door reductie van het keton 215 met LiAlH₄, zoals is beschreven voor het carbinol 80 (hoofdstuk 2). Het ruwe carbinol 216 werd verkregen in 95% opbrengst, smpt. 130-132° (na kristallisatie uit hexaan) (lit.²¹⁷ smpt. 132-134°), nmr (CS₂) δ 1.90 (s, OH), 2.95 (d, 2H CH₂), 4.51-4.72 (m, 1H vinyl), 4.80-5.34 (m, 2H vinyl), 4.92 (s, CH), 6.46-6.94 (m, 5H), 7.02-7.60 (m, 8H).

9-Allyl-10-fenyلفenantreen (217). Onder krachtig roeren werd aan een oplossing van het carbinol 216 (4.4 g, 0.014 mol) in xyleen (60 ml) P₂O₅ (8.0 g, 0.056 mol) toegevoegd. Het reactiemengsel werd gedurende 16 uur gekookt. Na afkoelen werd voorzichtig water toegevoegd en geëxtraheerd met benzeen. De gekombineerde benzeenlagen werden gewassen

met water tot neutraal en gedroogd op MgSO_4 . Het oplosmiddel werd verwijderd, waarbij een olie werd verkregen die volgens een nmr analyse 82% 9-allyl-10-fenylfenantreen 217, 5% 9-propenyl-10-fenylfenantreen 218 en 13% 9,10 dihydro-10-methylbenzo[g]chryseen 219 bleek te bevatten. Met behulp van kolomchromatografie over Al_2O_3 werd 217 gescheiden van de bijproducten. Elutie met pentaan/benzeen (9/1) gaf het 9 allyl-10-fenylfenantreen als een olie, die na oplossen in methanol kristalliseerde als witte naalden, smpt. $99-101^\circ$, m/e 294, $\text{ir } \nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ 1645 (C-C strek), 915 (CH_2) cm^{-1} , uv max (CH_3OH) [222.5 nm (log ϵ 4.39)], [249 (4.70)], 255.5 (4.80), [270 (4.29)], 277 (4.15), 288 (4.05), 299.5 (4.10), 326 (2.77), 334 (2.85), 341.5 (2.72), 350 (2.85), nmr (CS_2) δ 3.48-3.64 (m, CH_2), 4.62-5.03 (m, 2H vinyl), 5.69-6.09 (m, 1H vinyl), 7.07-7.56 (m, 10H), 7.98 (m, H_8), 8.45-8.61 (m, H_4 en H_5).

Trans-9-propenyl-10-fenylfenantreen (218). Een oplossing van het fenantreen 217 (3.4 g, 0.0115 mol) in n-butanol (100 ml), waarin tevens KOH (20 g, 0.36 mol) was opgelost, werd gedurende 20 uur gekookt. De butanol werd verwijderd en aan het residu werd een verdunde HCl oplossing toegevoegd. Het mengsel werd geëxtraheerd met benzeen. De benzeenextrakten werden gewassen met een verdunde NaHCO_3 oplossing en vervolgens met water tot neutraal. Na drogen op MgSO_4 werd het oplosmiddel verwijderd, waarbij een lichtgele olie werd verkregen die werd gechromatografeerd over Al_2O_3 . Elutie met hexaan/benzeen (9/1) gaf het trans-9-propenyl-10-fenylfenantreen in 83% (2.8 g) opbrengst. Na kristallisatie uit methanol werd een analytisch zuiver produkt verkregen, smpt. $163-164^\circ$, m/e 294; $\text{ir } \nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ 970 (C=C trans) cm^{-1} , uv max (CH_3OH) 212 nm (log ϵ 4.52), [250 (4.62)], 257 (4.72), [270 (4.38)], 301 (4.09), [332 (3.14)], 351 (2.69), nmr (CS_2) δ 1.72 (d, 3H CH_3), 5.56 en 6.31 (AB, 2H ethyleen, $J_{\text{AB}} = 16$ cps), 7.09-7.62 (m, 10H), 8.17 (m, H_8), 8.55 (m, H_4 en H_5).

9,10-Dihydro-10-methylbenzo[g]chryseen (219). Een oplossing (10^{-3} molair) van het fenantreen 218 in hexaan werd onder stikstofatmosfeer gedurende 80 minuten bestraald in een Rayonet reactor met 300 nm lampen. Het oplosmiddel werd verwijderd, waarbij de verkregen olie werd gezuiverd door kolomchromatografie over Al_2O_3 . Elutie met hexaan/benzeen (9/1) gaf de dihydroverbinding 219 in 92% opbrengst als een lichtgele olie²¹⁷, m/e 294; uv max (CH_3OH) 258, [267], [276], 306, 317 en 331 nm; nmr (CS_2) δ 1.25 (d, 3H CH_3), 2.53-3.22 (m, 3H), 7.05-7.50 (m, 7H), 7.58-7.74 (m, 1H), 7.80-8.00 (m, 1H), 8.31-8.58 (m, 3H).

10-Methylbenzo[g]chryseen (220). Een oplossing van de dihydroverbinding 219 (1.7 g, 5.8 mmol) en 2,3-dichloor 5,6-dicyaanchinon (2.63 g, 11.6 mmol) in benzeen (100 ml) werd gekookt gedurende 72 uur. Na afkoelen tot kamertemperatuur werd de benzeen verwijderd. Het residu werd gechromatografeerd over silicagel met als eluens hexaan/benzeen (3/1) om het hydrochinon te verwijderen. Na indampen van het oplosmiddel werd de aldus verkregen stof gezuiverd door kolomchromatografie over Al_2O_3 . Elutie met hexaan/benzeen (9/1) gaf het 10-methylbenzo[g]chryseen 220 in 76% (1.3 g) opbrengst. Na kristallisatie uit methanol werd het analytisch zuivere produkt 220 verkregen, smpt. $119-121^\circ$ (lit.²¹⁷ $115-116^\circ$ en lit.²²⁰ $150-151^\circ$), m/e 292, uv max (CH_3OH) 210.5 nm ($\log \epsilon$ 4.58), 260 (4.65), 268 (4.69), 277 (4.82), 287.5 (4.84), 310 (4.04), 322 (4.10), 336 (4.02), $[\epsilon_{351} (3.25)]$, 372 (2.81), nmr (CS_2) δ 2.82 (s, 3H CH_3), 7.40-7.65 (m, 6H β), 8.01 (m, H_{11}), 8.27 (s, H_9), 8.40-8.60 (m, H_4 , H_5 en H_8), 8.67 (m, H_{14}), 8.77 (m, H_1).

10-Styrylbenzo[g]chryseen (221). Behandeling van bovenstaande verbinding 220 met een equimolaire hoeveelheid N-broomsuccinimide in tetra gaf 10-broommethylbenzo[g]chryseen, smpt. $184-186^\circ$ na kristallisatie uit tetra, in 82% opbrengst. Een oplossing van equivalente hoeveelheden van deze verbinding en trifenylfosfine in xyleen werd gedurende 4 uur gekookt. Na afkoelen werd het verkregen trifenylfosfoniumzout afgefiltreerd. Een Wittig reactie van het aldus verkregen fosfoniumzout, smpt. $267-275^\circ$, en benzaldehyde in ethanol met NaOCH_3 als base gaf in 88% opbrengst een mengsel van cis- en trans-221. De trans isomeer werd in zuivere vorm verkregen door kolomchromatografie over Al_2O_3 en kristallisatie uit methanol. De stof smolt bij $146-148^\circ$, werd weer vast tussen 150 en 160° , en smolt opnieuw bij $172-174^\circ$, m/e 380, uv max (CH_3OH) 253 nm ($\log \epsilon$ 4.72), 272 (4.71), 2.91 (4.70), 360 (4.42), nmr (CS_2) δ 7.22 en 7.81 (AB, 2H ethyleen, J_{AB} 15.9 Hz), 7.09-7.44 (m, 3H), 7.44-7.65 (m, 8H), 8.23 (m, H_{11}), 8.42-8.62 (m, H_4 , H_5 , H_8 en H_9), 8.66 (m, H_{14}), 8.77 (m, H_1).

Tribenzo[c,g,p]chryseen (235). Een oplossing van de ethyleen 221 (4.10^{-4} molair) in benzeen werd onder stikstofatmosfeer gedurende 10 uur bestraald bij 360 nm in aanwezigheid van 200 mol % jodium. Na verwijdering van het oplosmiddel werd het residu gezuiverd door kolomchromatografie over Al_2O_3 . Elutie met pentaan/benzeen (8/1) gaf het tribenzo[c,g,p]chryseen 235 in 52% opbrengst. Na herhaalde kristallisatie uit ethanol werd het analytisch zuivere 235 verkregen, smpt. $226-230^\circ$, m/e 378, uv max (CH_3OH) $[\epsilon_{215} \text{ nm } (\log \epsilon 4.66)]$, 233 (4.61),

255 (4.86), [265 (4.71)], [278 (4.61)], 295.5 (4.56), 303.5 (4.60), 320 (4.55), 347 (4.25), 360 (4.21), [384 (3.35)], 406 (3.01), nmr (CS_2) δ 7.04 (t, H_{13}), 7.11 (t, H_{16}), 7.31 (t, H_{12}), 7.38 (t, H_{17}), 7.44-7.66 (m, H_2 , H_3 , H_6 en H_7), 7.78 (d, H_{11}), 7.87 (d, H_{15}), 7.90 (d, H_6), 8.10 (d, H_{14}), 8.38 (d, H_{18}), 8.47-8.75 (m, 5H α_3, α_4).

Benzo[e]nafto[1,2,3,4-ghi]perylene (209). Een oplossing van 235 (100 mg) in CS_2 (20 ml) werd toegevoegd aan een mengsel van AlCl_3 (750 mg) en NaCl (150 mg). Na afdampen van het oplosmiddel werd het mengsel gedurende 30 minuten verhit in een oliebad bij 120° . Na afkoelen tot kamertemperatuur werd water toegevoegd, geneutraliseerd met verdunde zoutzuur en geëxtraheerd met benzeen. De organische laag werd gewassen met water en daarna gedroogd op MgSO_4 . Na verwijdering van het oplosmiddel werd het residu gezuiverd door kolomchromatografie over Al_2O_3 met als eluens benzeen. Een analytisch zuiver produkt werd verkregen door gefractioneerde sublimatie bij 240° (1 mm Hg), gevolgd door kristallisatie uit xyleen, smpt. $256-258^\circ$ (lit.²¹⁶ $243-244^\circ$), m/e 376, uv max (C_6H_6) [285 nm (log ϵ 4.57)], 295 (4.73), 306 (4.77), 312.5 (4.69), 328 (4.65), 357 (3.67), 374 (4.02), 394 (4.32), 416 (4.42), nmr (CS_2) δ 7.82-8.47 (m, 8H), 8.86-9.36 (m, 8H). Hetzelfde produkt werd verkregen bij de bestraling van 101.

Bestraling van 4,5-difenyldifenyleen (101). Een oplossing van 101 (114 mg, 0.3 mmol) en jodium (157 mg, 0.6 mmol) in benzeen (3 l) werd gedurende 6,5 uur bestraald in een Rayonet reactor bij 300 nm. Na verwijdering van het oplosmiddel werd het residu gezuiverd door kolomchromatografie over Al_2O_3 . Door elutie met pentaan (ca. 500 ml) kon 5% uitgangsmateriaal 101 worden teruggewonnen. Door elutie met pentaan/benzeen mengsels met toenemende concentratiegradient werden 25 fracties (ca. 100 ml) opgevangen. De opeenvolgende fracties met een nageoeg identiek uv spectrum werden opnieuw gezuiverd door kolomchromatografie over Al_2O_3 , gevolgd door kristallisatie en/of sublimatie. Achtereenvolgens werden de volgende produkten geïsoleerd

1-Fenyldibenzo[e,l]pyreen (205), opbrengst 33%, smpt. $275-278^\circ$, m/e 378 (100%, M^+), 377 (68), 376 (63), 363 (10), uv max (C_6H_6) 283 (log ϵ 4.78), 296 (4.72), 331 (4.27), nmr (CS_2 , HMDS) δ 7.66 (t, H_{13}), 7.92-8.10 (m, 5H ϕ), 8.04 (t, H_{12}), 8.29 (k, H_5 en H_6), 8.40 (d, H_2), 8.45 (d, H_{14}), 8.58 (t, H_9), 9.15 (m, 1H- α_3), 9.20-9.43 (m, 5H- α_3).

Benzo[e]nafto[1,2,3,4-ghi]perylene (209), opbrengst 29%, smpt. $256-$

258° na kristallisatie uit xyleen. Alle spektroskopische en fysische gegevens bleken identiek te zijn aan die van 209, verkregen via de onafhankelijke synthese uit 235. Het smeltpunt van een mengsel van beide verbindingen was niet verlaagd.

Tribenzo[e,ghi,k]peryleen (206), opbrengst 6%; smpt. 385°; alle spektroskopische eigenschappen bleken identiek te zijn aan die van een monster, dat eerder verkregen¹⁸² werd bij de bestraling van bis-(9-fenantryl)ethyleen 207. Het produkt 206 werd ook verkregen bij de bestraling van een oplossing van 205 in benzeen met een hogedruk kwiklamp en in aanwezigheid van een equimolaire hoeveelheid jodium.

Bestraling van 4,5-difenylnfenantreen (98). Een oplossing van 98 (110 mg, 0.3 mmol) en jodium (152 mg, 0.6 mmol) in benzeen (1.5 l) werd gedurende 3 uur bestraald in een Rayonet reactor met 300 nm lampen. Na verwijdering van het oplosmiddel werd het reaktiemengsel gezuiverd over Al₂O₃. Door elutie met pentaan/benzeen mengsels met toenemende concentratiegradiënt werden 17 frakties (ca. 100 ml) opgevangen. Met pentaan/benzeen (9/1) werd 12% van de uitgangsstof teruggewonnen. De eropvolgende frakties met nagenoeg identiek uv spectrum werden opnieuw gezuiverd over Al₂O₃. Met pentaan/benzeen (6/1) als eluens werd in één experiment een fraktie geëluëerd, waarvan het nmr spectrum pieken vertoonde bij δ 6.34 en 6.43 (allyl protonen?) en een intens multiplet δ 6.78. Bovendien waren ook de signalen van 1-fenylbenzo[e]pyreen 222 aanwezig. Pogingen om deze fraktie verder te zuiveren zijn niet geslaagd. Elutie met pentaan/benzeen (3/1) gaf het pyreen 222 in 40% opbrengst. Tenslotte werd dibenzo[e,ghi]peryleen 223 geëluëerd in 6% opbrengst met pentaan/benzeen (1/3). De fysische en spektroskopische eigenschappen van de geïsoleerde produkten waren:

1-Fenylbenzo[e]pyreen (222), smpt. 189-192° na kristallisatie uit methanol; m/e 328 (100%, M⁺), 327 (91), 326 (88), 313 (13); uv max (CH₃OH) [222 nm (log ϵ 4.66)], 247 (4.41), 269 (4.49), 280 (4.49), [288 (4.45)], [328 (4.27)], 336.5 (4.35); nmr (CS₂) δ 7.00 (t, H₁₁), 7.27-7.47 (m, 5H- ϕ), 7.40 (t, H₁₀), 7.81 (d, H₁₂), 7.88 (t, H₇), 7.90 (s, H₄ en H₅), 7.75 en 8.02 (AB, H₂ en H₃, J_{AB} = 7.8 Hz), 8.04 (d, H₆), 8.58 (m, H₉), 8.69 (d, H₈).

Dibenzo[e,ghi]peryleen (223), smpt. 301-303° na sublimatie bij 250° (1 mm Hg), gevolgd door kristallisatie uit benzeen (lit.²²³ 288° in een geëvakueerde buis); m/e 326; uv max (C₆H₆) 284.5 nm (log ϵ 4.54),

296.5 (4.72), 309 (4.84), 328 (3.87), 343 (4.14), 357.5 (4.38), 376 (4.51), 392 (3.39), 404 (3.17). Hetzelfde produkt werd verkregen in 85% opbrengst bij bestraling van een oplossing van 222 in benzeen met een hogedruk kwiklamp en in aanwezigheid van een equivalente hoeveelheid jodium. Eveneens werd 223 verkregen door bestraling van een oplossing van 224 en jodium in benzeen (vide infra).

1-(β -Naftyl)-2-(9-fenantryl)ethyleen (224). Behandeling van 9-methylfenantreen, bereid volgens Russel en Weiner²²¹, met een equimolaire hoeveelheid N-broomsuccinimide gaf in 85% het 9-broommethylfenantreen, smpt. 114-116° (lit.²²² 116-118°). Het bromide werd omgezet in zijn trifenylfosfoniumzout, smpt. 286-291° (lit.⁶³ 288-289°) door koken in xyleen met een equivalent $P(C_6H_5)_3$. Een Wittig reactie van het zout en 8-naftaldehyde in DMF met $NaOCH_3$ als base gaf in 37% opbrengst een mengsel van cis- en trans-224. Het mengsel werd behandeld met jodium in tetra om de cis verbinding te isomeriseren. Na verwijdering van het oplosmiddel werd het residu gezuiverd door kolomchromatografie over Al_2O_3 . Elutie met pentaan/benzeen (9/1) gaf de trans isomeer 224, die na oplossen in dichloormethaan/methanol kristalliseerde in witte naalden, smpt. 149-151°; m/e 330; uv max (CH_2Cl_2) 260 nm (log ϵ 4.67), 338 (4.47); nmr (CS_2) δ 7.15-7.93 (m, 15H), 8.06-8.22 (m, 1H- α), 8.43-8.63 (m, 2H- α_3).

Bestraling van 1-(β -naftyl)-2-(9-fenantryl)ethyleen (224). Een oplossing van 224 (600 mg, 1.8 mmol) en jodium (460 mg, 1.8 mmol) in benzeen (3 l) werd gedurende 4 uur bestraald onder stikstofatmosfeer bij 360 nm. Na verwijdering van het oplosmiddel werd het reaktiemengsel gezuiverd door kolomchromatografie over Al_2O_3 . Elutie met hexaan/benzeen mengsels met toenemende concentratiegradiënt gaf drie verbindingen:

Dibenzo[c,g]chryseen (225), geelueerd met benzeen/hexaan (1/8) in 26% (156 mg) opbrengst; smpt. 177-179° na kristallisatie uit ethanol; m/e 328; uv max (CH_3OH) 227 nm (log ϵ 4.67), 251.5 (4.63), 260 (4.58), 279 (4.57), 298 (4.57), 308.5 (4.61), [328 (4.29)], [345 (3.76)], 372 (3.05), 333 (2.66); nmr (CS_2) δ 7.05 (t, H_{11} en H_{14}), 7.31 (t, H_{10}), 7.38 (t, H_{15}), 7.53 (k, H_2 en H_3), 7.67 (s, H_7 en H_8), 7.73 (d, H_6 en H_9), 8.20 (d, 1H- α_5), 8.22-8.44 (m, 4H- α_3, α_5), 8.48 (k, 1H- α_3).

Dibenzo[b,a]chryseen (226), geelueerd met benzeen/hexaan (1/3) in 28% (160 mg) opbrengst; smpt. 213-215° na kristallisatie uit methanol/dichloormethaan; m/e 326; uv max (C_6H_6) 289.5 nm (log ϵ 4.67), 301

(4.83), 313.5 (4.95), 347.5 (3.69), 364 (3.85), 3.84 (4.00), 4.06 (3.91), nmr (CS₂) δ 7.43 (k, H₁₃ en H₁₄), 7.60 (k, H₂, H₃, H₆ en H₇), 7.87-8.05 (m, H₁₀, H₁₂ en H₁₅), 8.35 (s, H₁₁), 8.39 (d, H₉), 8.46-8.70 (m, H₄, H₅ en H₈), 8.88-9.01 (m, H₁), 9.31 (s, H₁₆).

Dibenzo[e,ghi]perylene (223), geelueerd met benzeen in 12% (73 mg) opbrengst. Alle spektroskopische gegevens bleken identiek te zijn aan die van de verbinding, verkregen bij bestraling van 98.

VRIJE-VALENTIE INDICES ALS MAAT VOOR DE REAKTIVITEIT IN FOTO-CYCLISERINGSREAKTIES BIJ STILBENEN EN VERWANTE VERBINDINGEN.

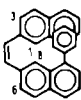
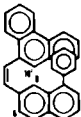
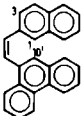
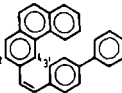
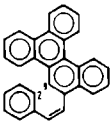
Het betrekkelijke gemak, waarmee stilbeen en analoge verbindingen cycliseren, is door verschillende onderzoekers in verband gebracht met grootheden, die verkregen zijn met de Hückel MO-theorie (HMO). Bij verschillende typen stilbeenachtige verbindingen zal dit achtereenvolgens worden toegelicht.

Diarylethylenen

Voor een aantal diarylethylenen met meer dan één cycliseringsmogelijkheid heeft Scholz^{181,226} met de HMO-berekening de vrije-valentie indices bepaald in de eerste aangeslagen toestand (F_r^*) van de atomen, die betrokken kunnen zijn in elk van de mogelijke cyclisering. Experimenteel vindt hij dat er tussen die atomen voorkeur bestaat voor ringsluiting, die de hoogste F_r^* -waarde bezitten. Tevens vermeldt hij een korrelatie tussen de ringsluiting en de lokaliseringsenergie L^* ; L^* is het verschil tussen de π -elektronenenergie in de eerste aangeslagen toestand van het stilbeenmolekuul en de π -elektronenenergie in de grondtoestand van het intermediaire dihydroderivaat van het eindprodukt. Experimenteel blijkt dat de cyclisering plaatsvindt via dat intermediair, dat de laagste waarde voor L^* oplevert.

Laarhoven^{182,189} heeft aangetoond dat slechts dan cyclisering optreedt, wanneer de som van de vrije-valenties in de eerste aangeslagen toestand (ΣF_{rs}^*) van de atomen, waartussen een nieuwe band gevormd wordt, groter is dan een bepaalde kritische waarde: $\Sigma F_{rs}^* > 1.0$. Ook voor de lokaliseringsenergie en de som van de super-delokaliseerbaarheden (ΣS^*) zijn grenswaarden gevonden, resp. $L^* < 3.45$ en $\Sigma S^* < 1.44$. Hoewel de L^* -waarde een beter gefundeerde grootheid is dan de ΣF_{rs}^* -waarde, aangezien de L^* -waarde uitgaat van twee tijdens de reactie voorkomende toestanden of intermediairen, is veelvuldiger gebruik gemaakt van de ΣF_{rs}^* -waarden, omdat voor de laatste waarde slechts één HMO-berekening vereist is. Beide waarden gaven evenwel bij alle onderzochte voorbeelden hetzelfde resultaat wat betreft de cyclisering.

TABEL 9.1

No. verbinding	ΣF_{rs}^*	Produkt	% opbrengst
160 1-(1-fenyl-7-naftyl)-2-(β -naftyl)ethyleen 	8.1' = 1.209 8.3' = 1.062 6.1' = 1.048 6.3' = 0.909	10-fenyldibenzo[c,g]fenantreen $\xrightarrow{h\nu}$ benzo[a]coroneen 1-fenylnafto[1,2-a]antraceneen 10-fenylnafto[1,2-a]antraceneen 4-fenylpentafeen	49 (nv) 0 (nv) 10 (v) 0 (v)
167 1-(1-fenyl-7-naftyl)-2-(9-fenantryl)ethyleen 	8.10' = 1.155 6.10' = 1.013	12-fenyldibenzo[c,g]chryseen $\xrightarrow{h\nu}$ dibenzo[a,g]coroneen 12-fenyldibenzo[b,g]chryseen	32 (nv) 16 (v)
224 1-(β -naftyl)-2-(9-fenantryl)ethyleen 	1.10' = 1.245 3.10' = 1.093	dibenzo[c,g]chryseen $\xrightarrow{h\nu}$ dibenzo[e,ghi]peryleen dibenzo[b,g]chryseen	38 (nv) 28 (v)
176a 1-(4-bifenylyl)-2-(3-fenantryl)ethyleen 	4.3' = 1.056 2.3' = 0.955	9-fenyldibenzo[c,g]fenantreen $\xrightarrow{h\nu}$ benzo[a]coroneen 2-fenyldibenzo[a,h]antraceneen	83 (nv) 0 (v)
221 10-styrylbzeno[g]chryseen 	9.2' = 1.058	tribenzo[c,g,p]chryseen	52 (nv)

nv = niet vlakke verbinding v = vlakke verbinding

Dat de drempelwaarde voor ΣF_{rs}^* inderdaad bij ongeveer 1.0 ligt, waar beneden geen fotocyclisering kan optreden, is bevestigd door de experimenten van Horgan en medewerkers²²⁸. Zij hebben aangetoond dat 1-benzylideen-1,2,3,4-tetrahydrofenantreen slechts isomeert. Ringsluiting naar C_{4a} met $\Sigma F^* > 1.0$ is hier niet mogelijk door sterische oorzaken. Ringsluiting naar C_{10} met $\Sigma F^* < 1.0$ vindt evenwel niet plaats.

Experimenteel is door Laarhoven¹⁹⁹ ook een regel gevonden, die voorspelt in welke positie ringsluiting plaats zal vinden, indien er meer dan één cycliseringsprodukt voldoet aan de regel $\Sigma F_{rs}^* > 1.0$; namelijk slechts één produkt wordt gevormd, dat correspondeert met de hoogste ΣF_{rs}^* , mits het verschil in ΣF_{rs}^* tussen de beide mogelijkheden groter is dan 0.1. Is het verschil kleiner dan 0.1, dan zullen beide reacties met $\Sigma F_{rs}^* > 1.0$ plaatsvinden. Dit geldt echter slechts voor die molekulen, die beide vlak zijn. Niet vlak zijn in deze kontekst molekulen, die een pentaheliceen-eenheid bezitten. Indien zowel vlakke als niet vlakke produkten gevormd zouden kunnen worden, dan is in het algemeen het vlakke produkt, korresponderend met een lagere ΣF_{rs}^* , het hoofdprodukt (b.v. 1-(β -naftyl)-2-(3-fenantryl)ethyleen \xrightarrow{hv} hexaheliceen (niet vlak, $\Sigma F^* = 1.187$, 22%) en benzo[a]nafto[1,2-h]antraceen (vlak, $\Sigma F^* = 1.083$, 50%)), tenzij de verschillen in ΣF_{rs}^* -waarden voor de verschillende cycliseringsmogelijkheden heel erg groot zijn (b.v. 1,2-di(β -naftyl)ethyleen \xrightarrow{hv} dibenzo[c,g]fenantreen (niet vlak, $\Sigma F^* = 1.260$, 80%) en geen dibenzo[b,g]fenantreen (vlak, $\Sigma F^* = 1.082$)).

In een serie van meer dan honderd verbindingen zijn slechts enkele uitzonderingen gevonden. Zo is b.v. door Horgan²²⁷ aangetoond dat ook cycliseringsprodukten worden gevormd met $\Sigma F_{rs}^* < 1.0$. Deze produkten worden echter in minder dan 2% opbrengst geïsoleerd, terwijl de opbrengst van de hoofdprodukten altijd groter is dan 50% (b.v. 2-styrylfenantreen \xrightarrow{hv} benzo[c]chryseen ($\Sigma F^* = 1.139$, 99%) en dibenzo[a,j]antraceen ($\Sigma F^* = 0.992$, 1%)). Tetrafenylethyleen cycliseert eveneens⁵⁶, ofschoon $\Sigma F^* = 0.965$. Dit is door Laarhoven¹⁸² toegeschreven aan mogelijke entropiefactoren in dit symmetrische molecuul.

Stilbeenachtige verbindingen, waarvan de dubbele band exoten opzichte van een vijfring ringsysteem geplaatst is, zoals

b.v. in benzylideenindaan en benzylideenfluoreen, cycliseren niet^{186,233-236} of slechts bij een hogere grenswaarde van ΣF_{rs}^* ²³⁷. Dit is waarschijnlijk een gevolg van de grotere hoek tussen de dubbele band en het indaansysteem en de daardoor grotere afstand tussen de atomen, die mogelijk ringsluiting kunnen geven.

Heterocyclische stilbeen analoga cycliseren eveneens^{182,225} alleen dan, wanneer ΣF_{rs}^* groter is dan 1.0. Voor diarylethylenen, die een heterocyclische vijfkring bevatten, worden echter meer discrepanties gevonden tussen berekeningen en experimentele resultaten¹⁸². Dit is niet verwonderlijk, omdat de HMO-methode niet erg geschikt is voor niet-alternerende heterocyclische systemen.

De in dit proefschrift beschreven 1,2-diarylethylenen zijn eveneens getoetst aan de ΣF_{rs}^* -regels. De resultaten zijn samengevat in tabel 9.1. Hierin zijn tevens alle mogelijke cycliseringsprodukten vermeld, de bijbehorende ΣF_{rs}^* -waarden*, het al of niet vlak zijn en de experimenteel gevonden opbrengsten. De resultaten bevestigen eenduidig de uit de HMO-berekeningen voorspelde cycliseringsrichtingen.

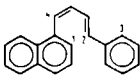
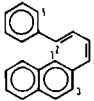
Diarylbutadienen

Hayward en Leznoff¹⁴⁶ hebben aangetoond dat de ΣF_{rs}^* -regels ook van toepassing zijn wanneer één van de arylgroepen in het diarylethyleen vervangen wordt door een arylvinylgroep, zoals in de 1,4-diarylbutadienen. Hun bewering, dat bij de fotodehydrocyclisering van 1-aryl-4-fenylbutadienen ringsluiting altijd optreedt naar de arylgroep, wanneer deze bestaat uit een polynucleaire koolwaterstof, is echter niet geheel in overeenstemming met de door ons gevonden resultaten. Zo is door Hayward en Leznoff¹⁸⁵ bij de bestraling van 1-(α -naftyl)-4-fenylbutadien alleen het 1-fenylfenantreen ($\Sigma F^* = 1.149$) geïsoleerd, ofschoon de vorming

* De berekeningen werden uitgevoerd op een IBM 360/50 computer met een programma van C.E. Klopfenstein, University of Oregon: Molecular Orbital Calculator, Modification one.

van 1,1'-binaftyl ($\Sigma F^*_{rs} = 1.070$) ook is toegestaan. Door ons is evenwel de vorming van beide fotoprodukten aangetoond bij bestraling van dezelfde verbinding. Eveneens zijn door ons twee bestralingsprodukten verkregen bij de fotocyclisering van 1-(β -naftyl)-4-fenylbutadieen, nl. 4-fenylfenantreen en 1,2'-binaftyl. De vorming van het eveneens toegestane 1-fenylantracene kon niet worden aangetoond (Tabel 9.2).

TABEL 9.2

No.	verbinding	ΣF^*_{rs}	Prodrukt	% opbrengst
27		1.2=1.149 3.4=1.070	1-fenylfenantreen 1,1'-binaftyl	27 3
28		1.2=1.240 4.5=1.113 2.3=1.092	4-fenylfenantreen 1,2'-binaftyl 1-fenylantracene	~ 20 ~ 10 0

2-Styrylbifenyyl, 4-styrylphenantreen en analoge verbindingen

In 2-styrylbifenyyl¹¹⁵ en 4-styrylphenantreen¹⁸⁹ kunnen twee typen ringsluitingen voorkomen. Deze molekulen zijn enerzijds te beschouwen als diarylethylenen, anderzijds als diarylbutadienen, waarin één van de dubbele banden van het butadieensysteem deel uitmaakt van een aromatisch systeem. Hoewel het al of niet cycliseren wel voorspeld kan worden met behulp van de vrije-valentie getallen in de aangeslagen toestand, kan het voorkeurprodukt niet bepaald worden uit de hoogte van de ΣF^*_{rs} -waarde. Zo zijn bij de bestraling van 4-styrylphenantreen¹⁸⁹ twee produkten geïsoleerd, te weten benzo[c]chryseen ($\Sigma F^* = 1.059$, hoofdprodukt) en 4-fenylpyreen ($\Sigma F^* = 1.087$, 2%). Verschillende voorbeelden van dit type reactie zijn bekend, b.v. 5-styrylbenzo[c]chryseen²³⁰, 1-(benzo[m]hexahelicyl)-2-(2-benzo[c]fenantryl)ethyleen²³¹, 2,2'-distyrylbifenyyl¹⁸⁸, 2-vinylbifenyyl²¹⁸, 2'-vinyl-2-styrylbifenyyl²²⁹ en 4-vinylphenantreen²¹⁸.

o-Terfenyl en analoge verbindingen*

De vrije-valentie indices en lokaliseringsenergieën zijn ook berekend voor een aantal analoga van stilbeen, waarbij de dubbele band deel uitmaakt van een aromatisch systeem.

Hayward en Leznoff^{185,146} hebben benzo[e]pyreen 151 en nafto[1,2-e]pyreen 154 verkregen bij de bestraling van respectievelijk 4-fenylfenantreen 94 (17) ($\Sigma F^*_{rs} = 0.934$) en 4-(β -naftyl)-fenantreen 239 (1) ($\Sigma F^*_{rs} = 1.100$), maar zijn er niet in geslaagd om 1-fenyltrifenyleen 238 (13) ($\Sigma F^*_{rs} = 0.949$) en 4-(α -naftyl)fenantreen 100 (7) ($\Sigma F^*_{rs} = 0.980$) om te zetten in resp. dibenzo[e,1]pyreen 248 en nafto[1,2-e]pyreen 154. Op grond van deze resultaten nemen zij aan dat ook voor dit type verbindingen moet gelden: ringsluiting treedt alleen op indien ΣF^*_{rs} groter is dan 1.0. Zij beschouwen de vorming van 151 uit 94 (17) als een uitzondering.

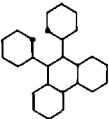
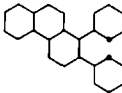
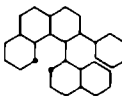
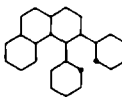
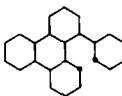
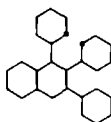
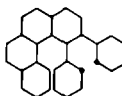
Wij hebben evenwel ook de vorming van 154 uit 100 (7) aangetoond (hoofdstuk 6), terwijl Sato¹⁸⁴ de vorming van dibenzo[e,1]pyreen 248 vermeldt uit 1,2,3-trifenylbenzeen en 2,2'-difenyldifenyl via het niet geïsoleerde 1-fenyltrifenyleen 238 (13). Sato en Morita²⁰⁰ hebben de fotocyclisering van een aantal *o*-terfenylverbindingen bestudeerd. Experimenteel tonen zij aan dat de kritische waarde van $\Sigma F^*_{rs} > 1.0$ verlaagd moet worden tot $\Sigma F^*_{rs} > 0.95$ en dat de grenswaarde $L^* < 3.45$ verhoogd moet worden tot $L^* < 3.54$. Uitzonderingen op deze "nieuwe" regel kunnen veroorzaakt worden door sterische factoren. Geen cyclisering treedt op wanneer meer dan vier fenylgroepen vicinale posities bezetten in benzeen, zoals in 1,2,3,4-tetrafenylbenzeen, of wanneer een cata-gecondenseerde ring twee of meer vicinale fenylgroepen bevat (vgl. § 6.1.).

De konklusie van Sato dat de nieuwe grenswaarden algemeen zouden gelden voor cyclisering van stilbeen en verwante verbindingen is zeker niet juist voor diarylethylenen, zoals reeds in het bovenstaande is vermeld. Toetsen we de konklusies van Sato aan de door ons bereide arylaromaten (Tabel 9.3), dan blijkt dat er verschillende verbindingen zijn met ΣF^*_{rs} -waarden beneden deze

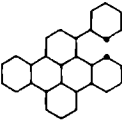


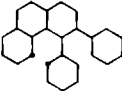
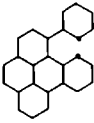
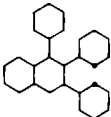
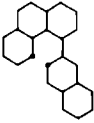
* Het getal tussen haakjes achter de namen van de verbindingen wijst op het volgordenummer in Tabel 9.3.

TABEL 9.3

No.	Verbinding	ΣF_{rs}^*	Produkt	% opbrengst	Ref.
239 (1)		1.100	nafto[1,2-e]pyreen	35	146
241 (2)		1.027	trifenyleen	88	201
236 (3)		1.003	1-fenyltrifenyleen $\xrightarrow{h\nu}$ dibenzo[e,1]pyreen	21	184
166 (4)		0.995	benzo[a] coroneen	100	a
109 (5)		0.993	benzo[d] hexaheliceen	1	a
233 (6)		0.986	benzo[e] nafto[1,2,3,4-ghi]peryleen	100	a
100 (7)		0.980	nafto[1,2-e]pyreen	66	a
99 (8)		0.979	benzo[b] peryleen	0	146, a

No.	Verbinding	ΣF_{rs}^*	Produkt	% opbrengst	Ref.
96 (9)		0.976	dibenzo[g,p]chryseen	0	224
105 (10)		0.969	benzo[f]piceen	0	a
109 (11)		0.968	14-fenylnafto[1,2-a]pyreen	0	a
111 (12)		0.965	dibenzo[c,g]chryseen	0	a
238 (13)		0.962	dibenzo[e,l]pyreen	100	200
237 (14)		0.961	9-fenylbenzo[g]chryseen	0	182
115 (15)		0.957	benzo[a]hexaheliceen	0	a

vervolg TABEL 9.3

No.	Verbinding	IF _{rs} *	Produkt	% opbrengst	Ref.
205 (16)		0.937	tribenzo[e,ghi,k]peryleen	80	a
94 (17)		0.934	benzo[e]pyreen	46	185
234 (18)		0.934	benzo[a]peryleen	0	185
111 (19)		0.929	1-fenylbenzo[e]pyreen	0	a
222 (20)		0.928	dibenzo[e,ghi]peryleen	85	a
237 (21)		0.914	9-fenylbenzo[b]trifenyleen	0	182
239 (22)		0.882	nafto[2,3-e]pyreen	0	146

a: dit proefschrift

kritische grens (0.95) die wel cycliseren en dat er verbindingen zijn met ΣF_{rs}^* -waarden boven deze drempelwaarde die niet cycliseren.

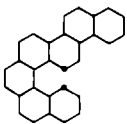

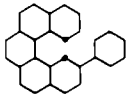
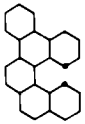
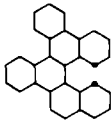
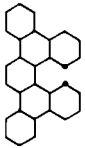
De fotostabiliteit van 99 (8) en 234 (18) is te verklaren door het niet voor kunnen komen van de noodzakelijke intermediaire dihydrostructuren. Het niet cycliseren van de overige verbindingen kan een gevolg zijn van sterische hindering, waardoor de noodzakelijke korte afstand tussen de C-atomen, die bij de cyclisering betrokken zijn, niet bereikt wordt. Bij dit type verbindingen kan nog niet duidelijk een grens in de ΣF_{rs}^* -waarden aangegeven worden waar beneden geen cyclisering plaats kan vinden. Het is wel duidelijk dat bij polycyclische aromaten met twee of meer vicinale fenylgroepen geen fotocyclisering kan optreden, ondanks een eventuele hoge ΣF_{rs}^* -waarde.

Pentahelicenen

In Tabel 9.4 zijn een aantal pentahelicenen vermeld met hun mogelijke cycliseringsprodukten, hun bijbehorende ΣF_{rs}^* -waarden en de experimenteel gevonden opbrengsten. Het is opvallend dat alle pentahelicenen, uitgezonderd 235, cycliseren, ofschoon de ΣF_{rs}^* -waarden erg laag zijn (0.89-0.98). Volgens Blackburn en Timmons²²⁵ cycliseren deze verbindingen daarom zo gemakkelijk, omdat na cyclisering een vlak systeem ontstaat, waarin de konjugatie groter is dan in de niet vlakke precursor. Dit argument lijkt ons niet juist. Immers tribenzo[c,g,p]chryseen 235 ($\Sigma F^* = 0.901$) is fotostabiel, terwijl in dibenzo[f,j]piceen 247 gemakkelijk ringsluiting optreedt, hoewel de cyclisering van beide verbindingen zouden moeten verlopen via trans dihydrointermediaren met ongeveer dezelfde resonantieenergie. Het feit dat 247 ondanks de zeer lage ΣF_{rs}^* -waarde wel cycliseert, is waarschijnlijk eenzelfde soort uitzondering als het geval is met het wel cycliseren van tetrafenylethyleen ($\Sigma F^* = 0.965$). In beide gevallen betreft het hier symmetrische molekulen.

Muszkat²³² heeft de Mulliken overlappopulatie gebruikt als maat voor de reaktiviteit in elektrocyclusche reacties. Hij berekende de elektron overlappopulatie $n(k,l)$ en de verschillen in elektron overlappopulatie $\Delta n(k,l)$, door een elektron te promove-

TABEL 9.4

No. verbinding	ΣF_{rs}^*	Produkt	% opbrengst	Ref.
246 nafto[1,2-a]piceen 	0.988	benzo[ghi]nafto[1,2-b]peryleen	80	199
242 dibenzo[c,g]fenantreen 	0.984	benzo[ghi]peryleen	88	225
177 10-fenyldibenzo[c,g]fenantreen 	0.935	7-fenylbenzo[ghi]peryleen	65	a
225 dibenzo[c,g]chryseen 	0.911	dibenzo[a,ghi]peryleen	80	a
235 tribenzo[c,g,p]chryseen 	0.901	benzo[e]nafto[1,2,3,4-ghi]peryleen 0		a
247 dibenzo[f,j]piceen 	0.899	tribenzo[e,ghi,k]peryleen	30	182

a: dit proefschrift

ren van de hoogst bezette MO naar de laagst onbezette MO, tussen de atomen k en l die bij de cyclisering zijn betrokken. De geometrie van het molecuul, waarvoor de berekening wordt uitgevoerd, is de grondtoestand evenwichtgeometrie van de reaktant. Deze geometrie wordt verkregen door de spanningsenergie van het molecuul te minimaliseren.

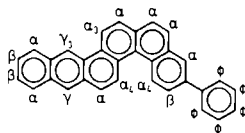
Positieve $n(k,l)$ - of $\Delta n(k,l)$ -waarden wijzen op stabiliserende interacties tussen de atomen k en l; d.w.z. deze interacties bevorderen de vorming van een nieuwe band. Negatieve waarden echter wijzen op een destabiliserende interactie, wat een repulsie tot gevolg heeft tussen k en l. De benodigde golf functies zijn berekend met "extended Hückel" methode. Een goede korrelatie van deze grootheden met de experimentele resultaten is verkregen voor de fotocyclisering van stilbenen, benzostilbenen en azastilbenen. Zo lijkt $\Delta n(k,l)$ voor tetrafenylethyleen positief te zijn, maar voor 1,2,3,4-tetrafenylbenzeen negatief. We verwachten dat het streven naar maximale overlap (Mulliken's principe) een goede maat zal zijn voor de reaktiviteit van arylaromaten.

Konkluderend kunnen we stellen dat een index voor de reaktiviteit in fotocycliseringsreacties, gebaseerd op de werkelijke configuratie van een verbinding, zeker beter zal zijn dan een waarbij dit niet het geval is. Een grenswaarde van deze index, waar beneden geen cyclisering plaats kan vinden, zal dan waarschijnlijk geldig zijn voor alle typen van de hierboven besproken verbindingen.








Indices zoals ΣF_{rs}^* en L^* , gebaseerd op de vlakke configuratie, kunnen echter juist door de eenvoud van berekening (HMO) van veel nut zijn bij het vooraf aangeven van de verwachte cycliseringsprodukten, mits deze gebruikt worden in een serie verbindingen van onderling nagenoeg gelijke sterische configuratie, zoals diarylethylenen, of arylaromaten, of pentahelicenen.

NOTATIE VAN AROMATISCHE PROTONEN IN NMR SPEKTRA

In dit proefschrift worden de protonen in de nmr spektra van polynucleaire aromatische verbindingen aangeduid volgens de notatie die door Martin^{239,240} enkele jaren geleden is ingevoerd. Hij klassificeerde aromatische protonen op basis van hun specifieke chemische verschuiving δ . In de tabel zijn de voornaamste typen van aromatische protonen met hun chemische verschuiving in twee oplosmiddelen gegeven. Een illustratie van deze klassifikatie in een ingewikkelder molekuul, 4-fenyldibenzo[b,1]chryseen, is hieronder weergegeven. Een gedetailleerd overzicht over de nmr spectroscopie van aromaten is onlangs gepubliceerd¹⁴⁰



KLASSIFIKATIE VAN PROTON TYPEN IN POLYNUCLEAIRE AROMATEN MET
HUN CHEMISCHE VERSCHUIVING, δ PPM IN COCl_3 EN CS_2 .

Type		symbool	signaal	$\delta(\text{COCl}_3)$	$\delta(\text{CS}_2)$
<i>Niet-angulaire protonen</i>					
	H van geïsoleerde ring	H ϕ	singulet	7.27	
	H ₁ α -H van naftaleen type	H- α	multiplet	7.78	7.72
	H ₂ β -H van naftaleen type	H- β	multiplet	7.42	7.36
	meso-H van fenantreen type	H- $\alpha\beta$	singulet	7.72	7.61
	meso-H van antraceen type	H- γ	singulet	8.38	8.25
<i>Angulaire protonen of "baai" protonen</i>					
	angulaire H van fenantreen type	H- α_3	multiplet	8.67	8.55
	angulaire H van benzo[c]fenantreen type	H- α_4	multiplet	9.15	8.97
	angulaire H van dibenzo[c,g]fenantreen type	H- α_5	multiplet	8.52	

REFERENCES

- 1 H. Neunhofer en W.K. Franke in "Methoden der Organischen Chemie" (Houben-Weyl), Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1972, Band V/1d, p 612 e.v.
- 2 F. Strauss, Ann., 342, 225 (1905)
- 3 R.F. Garwood, E. Oskay en B.C.L. Weedon, Chem. & Ind., 1648 (1962)
- 4 E.V. Dehmlov, Z. Naturf., 21^b, 815 (1966)
- 5 H. Singer en G. Wilkinson, J. Chem. Soc. A., 849 (1968)
- 6 R.J. Kern, Chem. Comm., 706 (1968)
- 7 H.K. Black, D.H.S. Horn en B.C.L. Weedon, J. Chem. Soc., 1704 (1954)
- 8 R.J. Levina, J.S. Shabarov en V.R. Skrachenko, C.A., 49, 5261^g (1955)
- 9 H.G. Viehe, E. Franchimont en P. Valange, Chem. Ber., 92, 3064 (1959)
- 10 G. Okusa, M. Kumagai en T. Itai, Chem. Comm., 710 (1969)
- 11 H. Igeta, T. Tsuchiya en T. Nakai, Tetrahedron Lett., 2667 (1969)
- 12 K. Citer en H. Oediger, Ann., 682, 62 (1965)
- 13 C.V. Balyan en N.A. Borovikova, C.A., 54, 12019 (1960)
- 14 R. Golse en L.V. Thof, Compt. rend., 230, 210f (1950)
- 15 M. Akhtar, T.A. Richards en B.C.L. Weedon, J. Chem. Soc., 933 (1959)
- 16 E.R.H. Jones, H.H. Lee en M.C. Whiting, J. Chem. Soc., 3483 (1960)
- 17 C.W. Shoppee, J. Cymerman-Craig, R.E. Lack, J. Chem. Soc., 1311 (1961)
- 18 J.F. Labarre en R. Mathis-Noel, Compt. rend., 252, 3456 (1961)
- 19 J. Cymerman-Craig, E.G. Davis en J.S. Lake, J. Chem. Soc., 1874 (1954)
- 20 N.M. Malenok en S.D. Kulkina, C.A., 44, 1077 (1950)
- 21 A. Butenandt, E. Hecker, Nucleus, 5, 325 (1964)
- 22 P.S. Wallis, Chem. & Ind., 1086 (1958)
- 23 N. Hagihara, M. Tamura, H. Yamazaki en M. Fujiwara, Bull. Chem. Soc. Japan, 34, 892 (1961)
- 24 G. Wittig, Experientia, 12, 41 (1965)
- 25 F. Bohlmann en H.G. Viehe, Chem. Ber., 88, 1245 (1955)
- 26 A. Maercker in "Organic Reactions", Vol. 14, Wiley, New York, 1965, p 270
- 27 L. Horner en E.H. Winkelman in "Neuere Methoden der Präparativen Organischen Chemie", W. Foerst, Verlag Chemie GmbH, Weinheim, 1961, Band III, p 98-135
- 28 J.C. Sheenan en F.R. Gilmont, Org. Synth., Coll. Vol. IV, Wiley, New York, 1963, p 813

- 29 L. Crombie, S.H. Harper en R.J.D. Smith, J. Chem. Soc., 2758 (1957)
- 30 C.F.H. Allen en C.O. Edens, Jr., Org. Synth., Coll. Vol.III, Wiley, New York, 1965, p 731
- 31 B.W. Howk en J.C. Sauer, J. Amer. Chem. Soc., 80, 4607 (1958)
- 32 K. Nakasugi, S. Akiyama, K. Akashi en M. Nakagawa, Bull. Chem. Soc. Japan, 43, 3567 (1970)
- 33 A.A. Petrov, I.I. Porfir'eva, T.V. Iakovleva en K.S. Mingaleva, J. Gen. Chem. (USSR), 28, 2357 (1958)
- 34 A.E. Gillam, E.S. Stern en E.R.H. Jones in "An Introduction to Electronic Absorption Spectroscopy in Organic Chemistry", Edward Arnold, London, 1962, p 100 en ref. aldaar, J.L.H. Allan, E.R.H. Jones en M.C. Whiting, J. Chem. Soc., 1862 (1955)
- 35 N.A. Sorensen, Pure Appl. Chem., 2, 569 (1961) en ref. aldaar
- 36 G.N. Gorshkova, V.I. Kasatochin, A.M. Sladkov, L.Yu. Ukhin en M.A. Chubarova, Russ. J. Phys. Chem., 40, 525 (1966)
- 37 K.K. Georgieff, W.T. Cave en K.G. Blaikie, J. Amer. Chem. Soc., 76, 5494 (1954)
- 38 F. Bohlmann, Angew. Chem., 65, 385 (1953) en ref. aldaar
- 39 F. Bohlmann, Chem. Ber., 84, 785 (1951) en ref. aldaar
- 40 N.B. Kupletskaya, A.V. Dombrovsky en A.P. Terent'ev, J. Gen. Chem. (USSR), 27, 3070 (1957)
- 41 H. Suzuki, "Electronic Absorption Spectra and Geometry of Organic Molecules", Academic Press, London, 1967, p 300, 313
- 42 G. Berthier en B. Pullman, Compt. rend., 228, 397 (1949)
- 43 E.V. Blackburn, C.E. Loader en C.J. Timmons, J. Chem. Soc. C., 163 (1970)
- 44 H.H. Jaffe en M. Orchin, J. Chem. Soc., 1078 (1960)
- 45 DMS UV Atlas E1/19
- 46 D.V. Nightingale en H.B. Hucker, J. Org. Chem., 18, 1529 (1953)
- 47 L.J. Bellamy, "Advances in Infrared Group Frequencies", Methuen, London, 1968
- 48 H. Gusten en M. Salzwedel, Tetrahedron, 23, 173, 187 (1967)
- 49 M.H. de Jong en W.H. Laarhoven, Recl. Trav. Chim. Pays-Bas, 92, 673 (1973)
- 50 R.H. Martin, N. Defay, H.P. Figeys, K. Lè Van, J.J. Ruelle en J.J. Schurter, Helv. Chim. Acta, 55, 2241 (1972)
- 51 G. Baddeley, J. Chem. Soc., 232 (1944)
- 52 R.E. Atkinson, R.F. Curtis, D.M. Jones en J.A. Taylor, J. Chem. Soc. C., 2173 (1969)
- 53 A. Leroy, Bull. Soc. Chim. Fr., [3] 6, 386 (1891)

- 54 M.S. Newman en A.I. Kosak, J. Org. Chem., 14, 375 (1949)
55 G. Baddeley, J. Chem. Soc., S99 (1949)
56 C.S. Wood en F.B. Mallory, J. Org. Chem., 29, 3373 (1964)
57 W.H. Laarhoven en R.G.M. Veldhuis, Tetrahedron, 28, 1811 (1972)
58 F. Mayer en A. Sieglitz, Chem. Ber., 55, 1835 (1922)
59 A.I. Vogel, "Practical Organic Chemistry", 3e ed., Longmans Green, London, 1966, p 765
60 M. Weiler, Chem. Ber., 33, 339 (1900)
61 R.T. Arnold, J.S. Buckley, Jr. en J. Richter, J. Amer. Chem. Soc., 69, 2322 (1947)
62 G. Lock en R. Schneider, Chem. Ber., 91, 1770 (1958)
63 S. Akiyama, N. Nakasuji en M. Nakagawa, Bull. Chem. Soc. Japan, 44, 2231 (1973)
64 M.S. Newman, M.D. Farbman en H. Hipsher, Org. Synth., Coll. Vol III, Wiley, New York, 1965, p 188
65 M.S. Newman en M.D. Farbman, J. Amer. Chem. Soc., 66, 1550 (1944)
66 A.D. Campbell, J. Chem. Soc., 3659 (1954)
67 E. Friedmann en W.E. van Heyningen, J. Prakt. Chem., 146, 163 (1936)
68 A.J.G. van Rossum, Thesis, Nijmegen, 1973
69 Y. Hirshberg, E. Bergmann en F. Bergmann, J. Amer. Chem. Soc., 72, 5120 (1950)
70 W.J. Muizebelt en R.J.F. Nivard, J. Chem. Soc. B., 913 (1968)
71 H.B. Hass en M.L. Bender, J. Amer. Chem. Soc., 71, 1767 (1949)
72 J.P. Geerts en R.H. Martin, Bull. Soc. Chim. Belg., 69, 563 (1960)
73 G. Wittig en W. Haag, Chem. Ber., 88, 1654 (1955)
74 W.E. Bachmann, M.C. Kloetzel, J. Amer. Chem. Soc., 59, 2207 (1937)
75 A.W. Johnson en V.L. Kyllingstad, J. Org. Chem., 31, 334 (1966)
76 J.W. Baker, J. Chem. Soc., 2631 (1932)
77 N.P. Buu-Hof en J. Lecocq, J. Chem. Soc., 830 (1946)
78 N.P. Buu-Hof, Ann. 556, 1 (1944)
79 R.A.W. Johnstone en B.J. Millard, Z. Naturf. A., 21, 604 (1966)
80 J.H. Bowie, P.F. Donaghue, H.J. Rodda en B.K. Simons, Tetrahedron, 24, 3965 (1968)
81 R.A.W. Johnstone en S.D.J. Ward, J. Chem. Soc. C., 2540 (1968)
82 A. Schönberg en G.O. Schenck, "Präparative Organische Photochemie", Springer Verlag, Berlin, 1958
83 J. Bonnier en J. Rinaudo, Bull. Soc. Chim. Fr., 37, 146 (1970)
84 N.A. Sørensen en J. Stene, Ann., 549, 80 (1941)
85 T. Bruun, P.K. Christensen, C.M. Haug, J. Stene en N.A. Sørensen, Acta Chim. Scand., 5, 1244 (1951)

- 86 E. Guddahl en N.A. Sorensen, *Acta Chim. Scand.*, 13, 1185 (1959)
- 87 F. Bohlmann, P. Herbst en I. Dohrmann, *Chem. Ber.*, 96, 226 (1963)
- 88 F. Bohlmann en W. Skuballa, *Chem. Ber.*, 104, 1962 (1971)
- 89 J.B. Jones, *J. Chem. Soc.*, 5759 (1963)
- 90 G. Quinckert, M. Hintzmann, P. Michaelis, P. Jürges, H. Appelt en U. Krüger, *Ann.*, 748, 38 (1971)
- 91 G.T. Kwiatkowski en D.B. Selley, *Tetrahedron Lett.*, 3471 (1968)
- 92 M. Herberhold en G.S. Hammond, *Ber. Bunsenges.*, 72, 309 (1968)
- 93 A.I. Zakharova en V.A. Bezel-Sychewa, *J. Gen. Chem. (USSR)*, 11, 67 (1941)
- 94 A. Roedig, V. Kimmel en W. Lippert, *Tetrahedron Lett.*, 1219 (1971)
- 95 A. Roedig, G. Bonse, R. Helm en R. Kohlhaupt, *Chem. Ber.*, 104, 3378 (1971)
- 96 D. Bryce-Smith en J.E. Lodge, *J. Chem. Soc.*, 695 (1963)
- 97 G.W. Buchi, C.W. Perry en E.W. Robb, *J. Org. Chem.*, 27, 4106 (1962)
- 98 W. Templeton, *Chem. Comm.*, 1412 (1970)
- 99 R.C. Henson, J.L.W. Jones en E.D. Owen, *J. Chem. Soc. A.*, 116 (1967)
- 100 E. Müller, M. Sauerbier en J. HeiB, *Tetrahedron Lett.*, 2473 (1966)
- 101 E. Müller, J. HeiB, M. Sauerbier, D. Streichfuß en R. Thomas, *Tetrahedron Lett.*, 1195 (1968)
- 102 E. Müller, J. HeiB en M. Sauerbier, *Ann.*, 723, 61 (1969)
- 103 E. Müller, G. Zountsas en M. Sauerbier, *Tetrahedron Lett.*, 3003 (1969)
- 104 E. Müller, M. Sauerbier, D. Streichfuß, R. Thomas, W. Winter, G. Zountsas en J. HeiB, *Ann.*, 735, 99 (1970), *ibid.*, 750, 63 (1971)
- 105 E. Müller en G. Zountsas, *Tetrahedron Lett.*, 4531 (1970)
- 106 E. Müller, R. Thomas, M. Sauerbier, E. Langer en D. Streichfuß, *Tetrahedron Lett.*, 521 (1971)
- 107 S.A. Kandil en R.E. Dessy, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88, 3027 (1966)
- 108 E.H. White en A.A.F. Sieber, *Tetrahedron Lett.*, 2713 (1967)
- 109 I.D. Cambell en G. Eglinton, *J. Chem. Soc. C.*, 2120 (1968)
- 110 J. Ipaktschi en H.A. Staab, *Tetrahedron Lett.*, 4403 (1967)
- 111 B. Bosschenbroek en H. Shechter, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89, 7111 (1967)
- 112 K. Ota, K. Murofushi, T. Hoshi en H. Inoue, *Tetrahedron Lett.*, 1431 (1974)
- 113 L. Kaplan, S.P. Walch en K.E. Wilzbach, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90, 5646 (1968)
- 114 H. Hopf en H. Musso, *Angew. Chem.*, 81, 704 (1969)
- 115 R.J. Hayward en C.C. Leznoff, *Tetrahedron*, 27, 5115 (1971)

- 116 K.D. Bartle, P.M.G. Bavin en D.W. Jones, *Org. Magn. Res.*, 2, 259 (1970)
- 117 W. Wolf en N. Kharasch, *J. Org. Chem.*, 30, 2493 (1965) en ref. aldaar
- 118 R.K. Sharma en N. Kharasch, *Angew. Chem.*, 80, 69 (1968) en ref. aldaar
- 119 T. Sato, S. Shimada en K. Hata, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 42, 766 (1969) en ref. aldaar
- 120 S.M. Kupchan en H.C. Wormser, *J. Org. Chem.*, 30, 3792 (1965); *ibid.*, *Tetrahedron Lett.*, 359 (1965)
- 121 W.A. Henderson, Jr., R. Lopresti en A. Zweig, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91, 6049 (1969)
- 122 P.W. Jeffs en J.F. Hansen, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89, 2798 (1967)
- 123 H.S. Thyagarajan, N. Kharasch, H.B. Lewis en W. Wolf, *Chem. Comm.*, 614 (1967)
- 124 S.M. Kupchan en R.M. Kanojia, *Tetrahedron Lett.*, 5353 (1966)
- 125 E. Clar, "Polycyclic Hydrocarbons", Vol.I, Academic Press, London, 1964
- 126 H.B. Klevens en J.R. Platt, *J. Chem. Phys.*, 17, 470 (1949)
- 127 W. Moffitt, *J. Chem. Phys.*, 22, 1820 (1954)
- 128 J.N. Murrell, "The Theory of the Electronic Spectra of Organic Molecules", Methuen, London, 1963; R.I.T. Cromartie en J.N. Murrell, *J. Chem. Soc.*, 2063 (1961)
- 129 DMS UV Atlas E18 en E25
- 130 W.H. Laarhoven en Th.J.H.M. Cuppen, *Tetrahedron*, 30, 1101 (1974)
- 131 G.M. Badger en I.S. Walker, *J. Chem. Soc.*, 3238 (1954)
- 132 R.A. Friedel, *Appl. Spectroscopy*, 2, 13 (1956)
- 133 C.W. Haigh en R.B. Mallion, *Mol. Phys.*, 22, 955 (1971)
- 134 K.D. Bartle en J.A.S. Smith, *Spectrochim. Acta*, 23A, 1689 (1967)
- 135 K.D. Bartle en D.W. Jones, *J. Chem. Soc. A.*, 437 (1969)
- 136 N. Jonathan, S. Gordon en B.P. Dailey, *J. Chem. Phys.*, 36, 2443 (1962)
- 137 C.E. Johnson, Jr. en F.N. Bovey, *J. Chem. Phys.*, 29, 1012 (1958)
- 138 B. Tinland, *J. Mol. Structure*, 2, 391 (1968)
- 139 E.D. Bergman, M. Rabinovitz, M.J. Aroney, R.J.W. Le Fèvre, L. Radom en G.L.D. Ritchie, *J. Chem. Soc. B.*, 1551 (1968)
- 140 K.D. Bartle en D.W. Jones in "Advances in Organic Chemistry", Vol.8, E.C. Taylor, Wiley, New York, 1972, p 317-423 en ref. aldaar
- 141 K. Hayamizo en O. Yamamoto, *J. Mol. Spectrosc.*, 28, 89 (1968)
- 142 K.D. Bartle en J.A.S. Smith, *Spectrochim. Acta*, 23A, 1715 (1967)
- 143 W.E. Bachmann en A.L. Wilds, *J. Amer. Chem. Soc.*, 60, 624 (1938);

- A.L.J. Beckwith en M.J. Thompson, J. Chem. Soc., 73 (1961)
- 144 L.H. Klemm, H.B. Dessai en J.R. Spoonen, J. Chromatogr., 14, 300 (1964),
L.H. Klemm en D. Reed, J. Chromatogr., 3, 364 (1960)
- 145 W.E. Bachmann en N.C. Deno, J. Amer. Chem. Soc., 71, 3062 (1949)
- 146 R.J. Hayward, A.C. Hopkinson en C.C. Leznoff, Tetrahedron, 28, 439 (1972)
- 147 W.E. Bachmann, J. Amer. Chem. Soc., 57, 555 (1935)
- 148 M.V. Sargent en C.J. Timmons, J. Amer. Chem. Soc., 85, 2186 (1963),
M.V. Sargent en C.J. Timmons, J. Chem. Soc., 5544 (1964)
- 149 R. Srinivasan en J.N.C. Hsu, J. Amer. Chem. Soc., 93, 2816 (1971)
- 150 J.D. Roberts en M.C. Caserio, "Basic Principles of Organic Chemistry", Benjamin, New York-Amsterdam, 1965, p 77 en 78
- 151 P.J. Kropp, J. Amer. Chem. Soc., 91, 5783 (1969) en ref. aldaar,
P.J. Kropp, E.J. Reardon, Jr., Z.L.F. Gaibel, K.F. Williard en J.H. Hattaway, Jr., J. Amer. Chem. Soc., 95, 7058 (1973) en ref. aldaar
- 152 J.A. Marshall en H. Faubl, J. Amer. Chem. Soc., 92, 948 (1970)
- 153 W.G. Herkstroeter, A.A. Lamola en G.S. Hammond, J. Amer. Chem. Soc., 86, 4537 (1964)
- 154 A.A. Lamola, W.G. Herkstroeter, J.C. Dalton en G.S. Hammond, J. Chem. Phys., 42, 1715 (1965)
- 155 J. Dale in "Chemistry of Acetylenes", H.G. Viehe, Marcel Dekker, New York, 1969, p 72
- 156 R.B. Woodward en R. Hoffmann, "The Conservation of Orbital Symmetry", Verlag Chemie, Weinheim, 1970
- 157 A.K. Hoffmann, A.M. Feldman, E. Gelblum en W.G. Hodgson, J. Amer. Chem. Soc., 86, 639 (1964)
- 158 H.G. Richey, Jr. en J.M. Richey in "Carbonium Ions", Vol.II, G.A. Olah en P. von R. Schleyer, Wiley, New York, 1970, p 900 922
- 159 Referentie 151 (2) voetnoot 11
- 160 G.H. Williams, "Homolytic Aromatic Substitution", Pergamon Press, Oxford, 1960, hoofdstuk 4
- 161 N.J. Turro in "Technique of Organic Chemistry, Vol.XIV, Energy Transfer and Organic Photochemistry", P.A. Leermakers en A. Weissberger, Wiley, New York, 1969, o.a. p 157 en 189
- 162 A. Bromberg, K.A. Muszkat en E. Fischer, Isr. J. Chem., 10, 765 (1972)
- 163 H.H. Jaffé en M. Orchin, "Theory and Applications of Ultraviolet Spectroscopy", Wiley, New York, 1962
- 164 R.H. Martin en M.J. Marchant, Tetrahedron Lett., 3707 (1972)
R.H. Martin en M.J. Marchant, Tetrahedron, 30, (1974) in druk

- 165 C. Goedicke en H. Stegemeyer, *Tetrahedron Lett.*, 937 (1970)
- 166 M.S. Newman en D.J. Lednicher, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 4765 (1956)
- 167 D. Gust en K. Mislow, *J. Amer. Chem. Soc.*, 95, 1535 (1973)
- 168 M.S. Newman, R.G. Mentzer en G. Slomp, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 4018 (1963)
- 169 M.S. Newman en A.S. Hussey, *J. Amer. Chem. Soc.*, 69, 3023 (1947)
- 170 R. Munday en I.O. Sutherland, *J. Chem. Soc. B.*, 80 (1968)
- 171 H.O. House en R.W. Bashe, *J. Org. Chem.*, 32, 784 (1967);
H.O. House, W.J. Campbell en M. Gall, *J. Org. Chem.*, 35, 1815 (1970)
- 172 D.L. Fields en T.H. Regan, *J. Org. Chem.*, 36, 2986, 2991 (1971)
- 173 J.E. Anderson, R.W. Franck en W.L. Mandella, *J. Amer. Chem. Soc.*, 94, 4608 (1972)
- 174 D.L. Fields, T.H. Regan en R.E. Graves, *J. Org. Chem.*, 36, 2995 (1971)
- 175 J.A. Pople, W.G. Schneider en H.J. Bernstein, "High Resolution Nuclear Magnetic Resonance", McGraw-Hill, New York, 1959, hoofdstuk 10
- 176 E.J. Corey en G.H. Posner, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89, 3911 (1967);
H. Gilman, R.G.A. Jones en L.A. Woods, *J. Org. Chem.*, 17, 1630 (1952)
- 177 R. Srinivasan, *J. Chem. Phys.*, 38, 1039 (1963);
G.J. Fonken, *Tetrahedron Lett.*, 549 (1962)
- 178 C.O. Parker en P.E. Spoerri, *Nature*, 166, 603 (1950)
- 179 F.B. Mallory en C.W. Mallory, *J. Amer. Chem. Soc.*, 94, 6041 (1972)
- 180 F.R. Stermitz in "Organic Photochemistry", Vol. I, O.L. Chapman, Marcel Dekker, New York, 1967, p 247-282
- 181 M. Scholz, F. Dietz en M. Mühlstädt, *Z. Chem.*, 7, 329 (1967)
- 182 W.H. Laarhoven, Th.J.H.M. Cuppen en R.J.F. Nivard, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, 87, 687 (1968)
- 183 E.V. Blackburn en C.J. Timmons, *Quart. Rev.*, 23, 482 (1969)
- 184 T. Sato, S. Shimada en K. Hata, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 44, 2484 (1971) en ref. aldaar
- 185 R.J. Hayward en C.C. Leznoff, *Tetrahedron*, 27, 2085 (1971)
- 186 C. Goedicke en H. Stegemeyer, *Ber. Bunsenges.*, 73, 782 (1969)
- 187 G.J. Fonken, *Chem. & Ind.*, 1327 (1962)
C.C. Leznoff en R.J. Hayward, *Can. J. Chem.*, 48, 1842 (1970)
- 188 W.H. Laarhoven en Th.J.H.M. Cuppen, *J. Chem. Soc. Perkin I*, 2075 (1972)
- 189 W.H. Laarhoven, Th.J.H.M. Cuppen en R.J.F. Nivard, *Tetrahedron*, 26, 1069 (1970)

- 190 K.L. Servis en K-N. Fang, *Tetrahedron Lett.*, 967 (1968)
- 191 E.V. Blackburn, C.E. Loader en C.J. Timmons, *J. Chem. Soc. C.*, 1576 (1968)
- 192 W. Carruthers en H.N.M. Stewart, *J. Chem. Soc., C.*, 556, 560 (1967)
- 193 R.G.F. Giles en M.V. Sargent, *Chem. Comm.*, 215 (1974)
- 194 W. Carruthers en H.N.M. Stewart, *J. Chem. Soc.*, 6221 (1965)
- 195 R.M. Kellogg, M.B. Groen en H. Wijnberg, *J. Org. Chem.*, 32, 3093 (1967)
- 196 P. Bartolus, G. Cauzzo en G. Gallazzo, *Tetrahedron Lett.*, 239 (1966)
- 197 G.M. Badger, R.J. Drewer en G.F. Lewis, *Austr. J. Chem.*, 16, 1042 (1963), *ibid.*, 19, 643 (1966)
- 198 G.M. Badger, R.J. Drewer en G.E. Lewis, *Austr. J. Chem.*, 17, 1037 (1964)
- 199 W.H. Laarhoven, Th.J.H.M. Cuppen en R.J.F. Nivard, *Tetrahedron*, 26, 4865 (1970)
- 200 T. Sato en T. Morita, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 45, 1548 (1972)
- 201 T. Sato, Y. Goto en K. Hata, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 40, 1994 (1967)
- 202 E. Clar, "Polycyclic Hydrocarbons", Vol.II, Academic Press, London, 1964, p 86
- 203 E. Clar, U. Sanigok en M. Zander, *Tetrahedron*, 24, 2820 (1968)
- 204 Th.J.H.M. Cuppen en W.H. Laarhoven, *J. Amer. Chem. Soc.*, 94, 5914 (1972),
C. Goedicke en H. Stegemeyer, *Chem. Phys. Letters*, 17, 492 (1972)
- 205 T. Knittel-Wismansky, G. Fischer en E. Fischer, *Tetrahedron Lett.*, 2853 (1972)
- 206 S. Winstein en F.H. Seubold, Jr., *J. Amer. Chem. Soc.*, 69, 2916 (1947),
D.Y. Curtin en M.J. Hurwitz, *ibid.*, 74, 5381 (1952),
J.W. Wilt en H. Philip, *J. Org. Chem.*, 24, 441 (1959), *ibid.*, 25, 891 (1960),
H. Pines en C.N. Pillai, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 2921 (1960),
H. Pines en C.T. Goetschel, *ibid.*, 87, 4207 (1965),
G.W. Griffin, A.F. Marcantonio, H. Kristinsson, R.C. Petterson en C.S. Irving, *Tetrahedron Lett.*, 2951 (1965),
H.E. Zimmerman en D.J. Sam, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88, 4905 (1966),
G.W. Griffin, J. Covell, R.C. Petterson, R.M. Dodson en G. Klose, *ibid.*, 87, 1410 (1965),
B. Halton, M. Kulig, M.A. Battiste, J. Perreten, D.M. Gibson en

- G.W. Griffin, *ibid.*, 93, 2327 (1971)
- 207 K.A. Muszkat en E. Fischer, J. Chem. Soc. B., 662 (1967)
- 208 C.A. Dornfeld en G.H. Coleman, Org. Synth., Coll. Vol.III, Wiley, New York, 1965, p 701
- 209 S.J. Angyal, J.R. Tetaz en J.G. Wilson, Org. Synth., Coll. Vol.IV, Wiley, New York, 1963, p 690
- 210 O. Kruber en A. Raeithel, Chem. Ber., 87, 1469 (1954)
- 211 H.N. Khastagir en B.K. Bhattacharyya, J. Indian Chem. Soc., 26, 296 (1949)
- 212 Referentie 202, p 88
- 213 P. Block, Jr. en M.S. Newman, Org. Synth., Coll. Vol.V, Wiley, New York, 1973, p 1073
- 214 Referentie 125, hoofdstuk 9
- 215 Referentie 202, p 65
- 216 Referentie 202, p 75
- 217 P.M.G. Bavin, Can. J. Chem., 37, 2723 (1959)
- 218 S.W. Horgan, D.G. Morgan en M. Orchin, J. Org. Chem., 38, 3891 (1973); zie voor vergelijkbare cycliseringen ook ref. 188
- 219 W. Wislicenus en A. Fehrle, Chem. Ber., 48, 1321 (1915)
- 220 C.K. Bradsher en L. Rapoport, J. Amer. Chem. Soc., 66, 1281 (1944)
- 221 G.A. Russell en S.A. Weiner, J. Org. Chem., 31, 248 (1966)
- 222 P. Lambert en R.H. Martin, Bull. Soc. Chim. Belg., 61, 124, 129 (1952)
- 223 Referentie 202, p 63
- 224 F.B. Mallory, C.S. Wood en J.T. Gordon, J. Amer. Chem. Soc., 86, 3034 (1964)
- 225 E.V. Blackburn en C.J. Timmons, J. Chem. Soc. C., 172 (1970)
- 226 M. Scholz, M. Muhlstädt en F. Dietz, Tetrahedron Lett., 665 (1967); F. Dietz en M. Scholz, Tetrahedron, 24, 6845 (1968)
- 227 D.D. Morgan, S.W. Horgan en M. Orchin, Tetrahedron Lett., 4347 (1970)
- 228 D.D. Morgan, S.W. Horgan en M. Orchin, Tetrahedron Lett., 1789 (1972)
- 229 H. Langendam en W.H. Laarhoven, niet gepubliceerde resultaten
- 230 W.H. Laarhoven en J.A.M. van Broekhoven, Tetrahedron Lett., 73 (1970)
- 231 W.H. Laarhoven en M.H. de Jong, Recl. Trav. Chim. Pays-Bas, 92, 651 (1973)
- 232 K.A. Muszkat en S. Shafari-Ozeri, Chem. Phys. Lett., 20, 347 (1973)
- 233 M. Scholz, F. Dietz en M. Muhlstädt, Tetrahedron Lett., 2335 (1970)
- 234 P.L. Kumler en R.A. Dybas, J. Org. Chem., 35, 3825 (1970)

- 235 J. Nasielski, M. Jauquet, E. Vander Donckt en A. Van Sinoy,
Tetrahedron Lett., 4859 (1969)
- 236 G.P. de Gunst, Recl. Trav. Chim. Pays-Bas, 88, 801 (1969)
- 237 A.G.C. Kobussen en W.H. Laarhoven, niet gepubliceerde resultaten
- 238 Referentie 202, p 60
- 239 R.H. Martin, Tetrahedron, 20, 897 (1964)
- 240 R.H. Martin, N. Defay, F. Geerts-Evrard en S. Delavarenne,
Tetrahedron, 20, 1073 (1964)
- 241 M.M. Harris, R.Z. Mazengo en A.S. Cooke, J. Chem. Soc. C., 2575
(1967) en ref. aldaar;
J. Badar, A.S. Cooke en M.M. Harris, J. Chem. Soc., 1412 (1965)
- 242 M. Rieger en F.H. Westheimer, J. Amer. Chem. Soc., 72, 19 (1950)
- 243 Referentie 130 en 231 en daaraan voorafgaande artikelen
- 244 Zie de referenties genoemd in § 6.1. en hoofdstuk 9
- 245 Zie de referenties genoemd in § 3.1.
- 246 Zie de referenties genoemd in § 3.2.3.
- 247 A.H.A. Tinnemans en W.H. Laarhoven, Tetrahedron Lett., 817 (1973)
- 248 A.H.A. Tinnemans en W.H. Laarhoven, J. Amer. Chem. Soc., 96
(1974) in druk
- 249 A.H.A. Tinnemans en W.H. Laarhoven, J. Amer. Chem. Soc., 96
(1974) in druk

S U M M A R Y

In this thesis the results are discussed of a photochemical study of 1,4-diarylbutenyne and some overcrowded aryl aromatics.

The synthesis and spectral properties of all the butenyne studied are described in chapter 2. Because the larger part of these compounds are not yet reported before, we have devoted some attention to the uv, mass and nmr spectra of these compounds. It is shown that the diarylbutenyne bear a slight resemblance to the diarylbutadienes.

The intriguing photochemical behaviour of 1,4-diarylbutenyne is described in chapter 3. Generally, on irradiation of a diarylbutenyne a cyclization occurs both under anaerobic conditions and in the presence of an oxidant. Only one type of cyclization has been obtained; bond formation always occurs between an acetylenic bond (C_4 of the original butenyne system) and the aromatic system on C_1 . In the presence of iodine beside the cyclization product, mentioned above, also a photoproduct arises in which iodine has been incorporated in the cyclization product, specifically at C_3 of the original butenyne system. Even highly overcrowded polycyclic aromatics can be obtained quite specifically and in good yield from properly chosen diarylbutenyne. On irradiation in methanol or hexane the iodine substituted aromatics have easily been converted into photosubstitution products in which the iodine atom has been replaced by a hydrogen atom. However, on irradiation in benzene a phenyl group has been substituted for the iodine atom.

The mechanistic implications of these results are discussed in chapter 4. Deuterium labeling experiments reveal that the photocyclization of a butenyne in hydrocarbon solvents, like benzene or hexane, is a free-radical process consisting of several steps which may be initiated by the abstraction of a hydrogen atom from a donor molecule by the butenyne in an electronically excited singlet-state. The newly incorporated hydrogen apparently comes from the solvent rather than the butenyne. The formed vinyl radical can cyclize to a new radical which will tend to lose a hydrogen atom in order to aromatize. We have suggested an analogous mechanism on irradiation in the presence of iodine.

It is proposed that on irradiation in a protic medium the electronically excited butenyne undergoes initial protonation to afford a vinyl carbonium ion intermediate, which is subsequently susceptible to an electrophilic substitution reaction.

The failure of cyclization of some butenynes, *e.g.* 1-(2-benzo[c]phenantryl)-4-phenylbutenyne, has to be ascribed to the strong tendency of the starting compounds to dimerization. We have not been able to detect 1-phenylpentahelicene in the reaction mixture after irradiation. This compound, however, has been obtained on irradiation of 8'-phenyl-di- β -naphthylethylene (scheme 7.1) in the presence of iodine (chapter 7). We have found that the photocyclization of 1-phenylpentahelicene is accompanied with migration of the phenyl group, apparently followed by a second cyclization step. Benzo[a]coronene is the main product in this photoreaction. It is shown that the first step of this reaction is a photocyclization. On oxidation it forms a radical which can undergo a 1,2-phenyl shift. In this stage the oxidation can be completed by giving rise to 7-phenylbenzo[ghi]perylene from which benzocoronene can arise *via* a normal dehydrocyclization (scheme 7.2 and 7.7). The more general applicability of the reaction is demonstrated by the photocyclization of some derivatives of the phenyldinaphthylethylene into substituted coronenes.

A similar 1,2-phenyl shift in a intermediate radical is also found in the photodehydrocyclizations of 4,5-diphenyltriphenylene and 4,5-diphenylphenantrene (chapter 8). Furthermore, in the photocyclization of the former compound a more complex type of rearrangement, a sigmatropic rearrangement in the same intermediate radical which undergoes the phenyl shift, gives rise to a second irradiation product (scheme 8.1 and 8.7).

The structure of all fully condensed aromatics has been proved by independent synthesis.

Chapter 6 deals with the photodehydrocyclization of some overcrowded aryl aromatics, the syntheses of which are described in chapter 3. It appears that some of these compounds are photostable on irradiation. This is explained by the deformation present in the molecule. The interatomic distance between the atoms between which the new bond must be formed is therefore too large. To predict the probable reaction sites in these arylaromatic com-

pounds the sum of the free-valence indices in the first-excited state for the atoms between which cyclization might take place, has been determined. The results are discussed in chapter 9. It is shown that for a series of analogous compounds with similar configurations the free-valence indices, obtained by means of a HMO-calculation, have proved their usefulness in predicting ways of cyclization.

In chapter 5 a conformational study is described for several 1-(3,5-dimethylphenyl)benzo[c]phenantrenes. Kinetic parameters are determined by measuring the temperature dependent line shapes of exchange in the nmr spectra. The activation energy is about 13.5 kcal/mole, if a hydrogen, phenyl or methyl group is present on C₂. With iodine in that position an activation energy is found of 17.5 kcal/mole. We have ascribed the process with which these parameters deal to a rotation of the phenyl group and not to a racemization. The difference between these values is due to the increased steric hindrance by the iodine atom. A similar study has been done for 4,5-di(3,5-dimethylphenyl)-triphenylene.

De auteur van dit proefschrift werd geboren op 30 november 1947 te Someren. Na het behalen van het diploma Gymnasium- β in 1966 aan het Carolus Borromeus College te Helmond werd in datzelfde jaar begonnen met de studie in de scheikunde aan de Katholieke Universiteit te Nijmegen. Het kandidaatsexamen (S_1) werd afgelegd op 21 april 1969. De doctoraalstudie omvatte als hoofdrichting Organische Chemie en als bijvak Biophysische Chemie. Het doctoraalexamen, met de aantekening onderwijsbevoegdheid, werd behaald op 26 april 1971.

Op 1 mei 1971 werd de functie aanvaard van wetenschappelijk medewerker in S.O.N.-verband (Z.W.O.), en werd met het in dit proefschrift beschreven onderzoek, onder leiding van Dr. W.H. Laarhoven, een aanvang genomen.

STELLINGEN

I

De experimentele gegevens van Srinivasan en Hsu wettigen niet de konklusie dat de fotocyclisering van stilbenen met een elektronenzuigende groep op de centrale dubbele band ook in CD_3OD verloopt via een radikaal mechanisme

R Srinivasan en J N C Hsu, *J Amer Chem Soc*, **93**, 2816 (1971)

II

Voor de fragmentatie van 2,3 dihydro-1-benzoxepin-5-on-4-spirocyclopentaaan door kalium-tert butoxide is een meer voor de hand liggend mechanisme mogelijk dan Badulescu suggereert

I I Badulescu, *Tetrahedron Letters*, 1969 (1974)

III

Ten onrechte wordt door Clark en Mittal bij de π -alkynverbinding $\text{IRCl}_2[\text{C}(\text{COOCH}_3)=\text{CH}(\text{COOCH}_3)](\text{PEt}_3)_2(\text{CH}_3\text{OCC}\equiv\text{CCOOCH}_3)$ een infraroodabsorptie bij 1710 cm^{-1} toegekend aan de $\text{C}\equiv\text{C}$ rekvibratie

H C Clark en R K Mittal, *Can J Chem*, **51**, 1511 (1973)

IV

De waarden die Gersonde en medewerkers geven voor de interactieenergie en de Hill parameter van hemoglobine M Iwate, kunnen onmogelijk met elkaar in overeenstemming zijn

K Gersonde, M Overkamp, H Sick, E Trittelvitz en W Junge, *Eur J Biochem*, **39**, 403 (1973)

V

Perkampus en Bluhm hebben ten onrechte de chemische opbrengsten van de fotocyclisering van styryldiazinen gerelateerd met de grootte van de som van de vrije-valentiegetallen in de aangeslagen toestand van die atomen, die bij de cyclisering betrokken zijn.

H.H. Perkampus en Th. Bluhm, *Tetrahedron*, **28**, 2099 (1972)

VI

De vorming van een thioacetaal van 1,4-dimethyl-2,5-dioxopiperazine-*trans*-3,6-dithiol is niet zo voor de hand liggend als Kishi en medewerkers doen geloven.

J. Kishi, T. Fukuyama en S. Nakatsuka *J. Amer. Chem. Soc.*, **95**, 6490 (1973)

VII

De verklaring die Carpenter en Bens geven voor de vorming van bis-(dimethyl-amino)methaan tijdens de oxidatie van tetrakis(dimethylamino)etheen, is erg onwaarschijnlijk.

W. Carpenter en E.M. Bens, *Tetrahedron*, **26**, 59 (1970)

Nijmegen, 11 oktober 1974

A.H.A. Tinnemans

